Die Beeinflussung der Reinheit von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff und Sauerstoff.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftl. Fakultät

der

Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Bernward Apel
aus Göttingen.

Göttingen 1925.
Druck von Ernst Hofer, Göttingen.

Angenommen von der math.-naturw. Fakultät.

Referent: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. **Tammann.**
Korreferent; Professor Dr. Coehn.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548128_0124

1. Einleitung.

Die Deutungsmöglichkeiten für die gegenseitige Verunreinigung von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff und Sauerstoff.

Bei den in der Technik gebräuchlichen Apparaten zur Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse handelt es sich darum, den entwickelten Sauerstoff und Wasserstoff als möglichst reine Gase zu erhalten.

Die Produkte der elektrolytischen Wasserzersetzung sind aber auch dann niemals ganz rein, wenn man durch geeignete Anordnung verhindert, daß sich die beiden Gase gegenseitig vermischen können. Denn es läßt sich nie vermeiden, daß die an den beiden Elektroden befindlichen Lösungen sich vermischen. Diese aber sind mit dem Gas gesättigt. Kommt nun mit dem einen Gas gesättigter Elektrolyt in den Raum der anderen Elektrode, so muß gelöstes Gas, da sein Partialdruck hier nahe Null ist, aus der eingedrungenen Lösung entweichen und dadurch das andere Gas verunreinigen. Es ist also wahrscheinlich, daß auch bei sorgfältigster Darstellung im kleinen, selbst bei Anwendung eines Diaphragmas, das eine entwickelte Gas durch Spuren des anderen Gases verunreinigt ist. Bei den in der Technik eingeführten Apparaten, z. B. denen der Firma *Schuckert u. Co.*, liegen noch weitere Gründe für Unreinheit der Gase vor. Das Material, aus dem die Zellen gebaut sind, ist Eisen. Figur 1 zeigt schematisiert die Anordnung der Zellen im Querschnitt. In einen mit Kali- oder Natronlauge gefüllten Trog tauchen isoliert eingehängte rechteckige, hufeisenförmig gebogene „Glocken" aus Eisen, deren Schenkel ineinander greifen. Durch die obere Wand der Glocken geht isoliert die Zuleitung zu den eisernen Elektroden, die erheblich weiter als die Glocken in die Alkalilauge tauchen. Nun wirkt ein zwischen zwei Elektroden isoliert eintauchendes Metall als Mittelleiter, wenn die an den Elektroden liegende Spannung den doppelten Wert der Zersetzungsspannung überschreitet. Bei der Anordnung der *Schuckert*schen Zelle würden also die Wände der isoliert eingehängten eisernen Glocken an der der Kathode zugewandten Seite wie eine Anode und an der entgegengesetzten wie eine Kathode wirken, sodaß sich Wasserstoff dem Sauerstoff, und entsprechend Sauerstoff dem Wasserstoff beimengen würde. Man verhindert dies, indem man die Zellenspannung 3 Volt

nicht überſchreiten läßt. Die metalliſchen Glocken wirken dann, als ob ſie aus nichtleitendem Material beſtänden. Um aber den Widerſtand möglichſt gering zu halten, läßt man die Elektroden

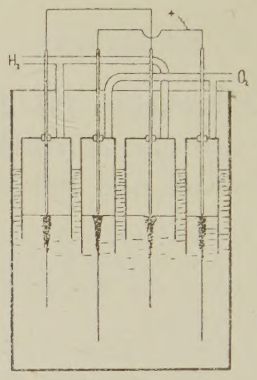


Fig. 1

nach unten aus den Glocken herausragen. Dieſes Herausragen aber bildet eine neue Gefahr der gegenſeitigen Verunreinigung der Gaſe, denn dort beſteht zwiſchen Anoden- und Kathodenflüſſigkeit gar keine Trennung. Da die in Alkalilöſung entwickelten Gaſe meiſt als feiner nebelartiger Gasſtaub entſtehen und infolge ihres geringen Auftriebes durch die Löſung treiben können, vermiſchen ſich dieſe Gasemulſionen [1]) leicht, wodurch die Gaſe nie ſehr rein erhalten werden. Während aber der Sauerſtoffgehalt im Waſſerſtoff nur ſehr gering iſt, weiſt das Sauerſtoffgas einen verhältnismäßig hohen Prozentgehalt Waſſerſtoff, bei den techniſch benutzten Apparaten etwa 4 % H_2 auf. Dies läßt ſich nicht aus der Löslichkeit der Gaſe erklären, denn die Löslichkeit des Waſſerſtoffs iſt ja ſehr gering, ſondern hier kann es ſich nur um die Bewegung der feinen ſtaubartigen Gasemulſionen zur anderen Elektrode hin handeln.

In einer Arbeit über elektroſtatiſche Erſcheinungen an elektrolytiſch entwickelten Gasblaſen geht *H. Neumann* [2]) aus von den Ergebniſſen, die *Coehn* und *Mozer* [3]) fanden, als ſie den Einfluß von Elektrolyten auf Sinn und Größe der Aufladung von Gasblaſen ſyſtematiſch unterſuchten. Sie maßen die Aufladung von Gasblaſen beim Durchperlen der Blaſen durch Flüſſigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten (die an der Oberfläche zerplatzenden Blasen trafen gegen ein mit dem

[1]) Wenn von Gasemulſion die Rede iſt, ſo iſt damit nicht der Begriff der Emulſion im kapillarchemiſchen Sinne gemeint, ſondern der Ausdruck iſt gewählt, um die Feinheit der Bläschen zu veranſchaulichen.

[2]) Diſſ. Göttingen 1922 und Z. f. Phyſ. 20. 54, 1923.

[3]) Ann. d. Phyſ. 43, 1048, 1914.

Elektrometer verbundenes Drahtnetz). Die Verfaſſer kamen dabei zu dem Ergebnis. daß alle Gaſe ſich gegen reines Waſſer negativ geladen zeigen, wie es dem von *Coehn* [1]) angegebenen Ladungsgeſetz für Dielektrica entſpricht. Bei geringem Zuſatz eines Elektrolyten wird die negative Ladung in allen Fällen ſtark herabgeſetzt, und bei einer beſtimmten, für jeden Elektrolyten charakteriſtiſchen Konzentration, der Umkehrkonzentration, kehrt ſich der Ladungsſinn des Gaſes um. Die erhaltenen Kurven zeigten für alle Elektrolyte einen analogen Verlauf. Aus den Kurven für Schwefelſäure und Kalilauge (Figur 2) erſieht man, daß Säuren den Ladungsſinn ſchon in viel geringeren Konzentrationen umkehren als Alkalien, oder mit anderen Worten: „Die Umkehrkonzentration ergibt ſich um ſo kleiner, je größer die Wanderungsgeſchwindigkeit des Kations des zugeſetzten Elektrolyten iſt. Wir haben es hier alſo mit der Wirkſamkeit der poſitiven Ionen zu tun, die ſich der dielektriſchen Aufladung der Gasblaſen überlagert. In derſelben Arbeit wurde von den Verfaſſern auf den Unterſchied hingewieſen, den elektrolytiſch ſich entwickelnde Gas-

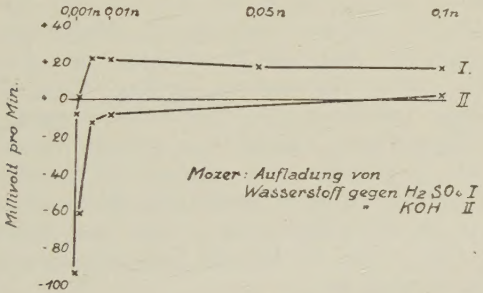


Fig. 2.

blaſen zeigen, wenn ſie einerſeits aus Säure, andererſeits aus Alkali entſtehen. Beſonders an der Kathode iſt dieſe Verſchiedenheit hervortretend. In Säure haftet der Waſſerſtoff lange Zeit und wächſt zu großen Blaſen an, während er in Kalilauge in feinen Bläschen aufſteigt.

Helmholtz [2]) hatte bei der Betrachtung der elektroosmotiſchen Erſcheinungen an der Grenzfläche feſt-flüſſig eine Deutung der Aufladung an Grenzflächen gegeben durch Einführung des Begriffs der „elektriſchen Doppelſchicht", deren einer Teil nach ſeiner Auffaſſung in der Flüſſigkeit, deren anderer am feſten Körper liegt. Es müßte ſich alſo hier um eine Potentialdifferenz

[1]) Wied. Ann. 64, 217, 1898.

[2]) Ann. der Phyſ. 7. 338, 1897.

handeln, die als Phasengrenzkraft bezeichnet werden kann, und die mit dem Potentialsprung, den die *Nernst*'sche Theorie an der Phasengrenze Metall-Flüssigkeit annimmt, übereinstimmen müßte. Spätere Versuche, z. B. von *Freundlich* und *Rona* [1]) haben jedoch zu der Erkenntnis geführt, daß diese Phasengrenzkraft mit der elektrokinetischen Potentialdifferenz nicht identisch sein kann. Dasselbe Ergebnis ergibt sich aus der Ueberlegung, daß bei der Elektrokinese die dem festen Körper anhaftende Flüssigkeitsschicht sich gegen die benachbarte bewegliche Flüssigkeit verschiebt, und daß andererseits die Kraft, durch die die festen Teilchen gegen die Flüssigkeit bewegt werden, längst nicht groß genug ist, um die anhaftende Flüssigkeitshaut von dem festen Körper fortzureißen. Man wird vielmehr annehmen müssen, daß der Sitz der elektrischen Doppelschicht ganz innerhalb der Flüssigkeit zu suchen ist. Ein Teil liegt demnach in der äußeren der festen oder gasförmigen Phase angrenzenden Flüssigkeitsschicht, ein anderer in der beweglichen Flüssigkeit.

Zu der gleichen Auffassung war bereits vorher *Lenard* [2]) gelangt auf Grund von Tatsachen, die sich bei dem Sprudeleffekt ergaben, und die er auf die Wirkung der Molekularkräfte der Flüssigkeit zurückführt. Auf die Einzelheiten der *Lenard*'schen Theorie soll hier nicht eingegangen werden. Eine eingehende Darstellung dieser Auffassung der Elektrizitätserregung an der Grenzfläche flüssig-gasförmig findet sich bei *A. Coehn:* „Kontaktpotential" in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften" Bd. I. *Lenard* gelangt zu einer Vorstellung über die Anordnung der Schichten in der Oberfläche von reinen und von elektrolythaltigen Flüssigkeiten. Für den letzteren Fall nimmt er 4 Schichten in folgender Anordnung an:

Gasraum

1. Schicht — — — — — —
2. „ + + + + + +
3. „ + + + + + +
4. „ — — — — — —

An der Oberfläche befinden sich die schwach komplexen negativen Lösungsmittelmoleküle; dann folgen die mit Molekülen des Lösungsmittels assoziierten positiven Ionen. In der dritten Schicht stehen die stark komplexen positiven Lösungsmittelmoleküle mit nichtdissoziiertem Elektrolyt, und endlich als 4. Schicht die negativen Ionen, ebenfalls mit Flüssigkeitsmolekülen assoziiert.

Diese Auffassung *Lenards* legte *Neumann* seiner Arbeit zu Grunde. Für seine Ausführungen über die Beziehungen

[1]) Sitzungsberichte d. Preuß. Akad. d. Wiss. 20, 397, 1920.
[2]) Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. 1914, 28. Abl. 23f. Ann. d. Phys. 14, 463, 1915.

zwiſchen Aufladung und Größe der elektrolytiſch entwickelten Gasblaſen benutzte er neben eigenen die von *Mozer* gefundenen Werte. *Neumann* ging von der Ueberlegung aus, daß in Schwefelſäure eine beſtehende elektroſtatiſche Anziehung zwiſchen Waſſerſtoffblaſen und Kathode bei ſteigender Konzentration infolge Zunahme der poſitiven Gasladung[1]) anwachſen und damit auch die Blaſengröße zunehmen muß. Läßt man jedoch die Anfangskonzentration unverändert und erhöht die Stromdichte, ſo muß infolge der damit ſtark abnehmenden Konzentration in unmittelbarer Nähe der Kathode und der infolgedeſſen verringerten poſitiven Ladung des Gaſes eine Abnahme der Blaſengröße eintreten. Für Kalilauge und für die Gasentwicklung an der Anode ſtellte er ganz analoge Ueberlegungen an. Er ging nun dementſprechend ſo vor, daß er ſowohl in Schwefelſäure wie in Kalilauge einmal die Konzentration der Löſungen änderte, aber die Stromdichte konſtant ließ, und andererſeits bei gleicher Anfangskonzentration die Stromdichte veränderte. An den horizontal liegenden Elektroden beobachtete er mit Hilfe eines Mikroskops die „maximale Blaſengröße", d. h die Größe der Blaſe im Augenblick der Ablöſung von der Elektrode, die im Okularmikrometer gemeſſen wurde.

Von den Kräften, die auf den Unterſchied der Gasblaſengröße von Einfluß ſind, ſcheidet die Oberflächenſpannung in dieſem Falle aus. Wohl bewirkt ſie ein Haften von Gasblaſen an feſten Wänden infolge kapillarer Anziehung, jedoch ein merklicher Unterſchied der Kapillarkonſtanten, ſowohl zwiſchen den beiden Elektrolyten Schwefelſäure und Kalilauge bei gleichen Konzentrationen, wie zwiſchen den verſchiedenen Konzentrationen desſelben Elektrolyten wurden nicht gefunden. Abſtoßend wirkt in allen Fällen der Auftrieb, anziehend die Kapillarkraft. Von Einfluß auf die Veränderung der Blaſengröße iſt alſo nur die elektroſtatiſche Kraft, die je nach der Ladung der Gasblaſe abſtoßend, anziehend oder gleich 0 iſt.

Das Ergebnis der *Neumann*'ſchen Arbeit war eine ausgezeichnete Uebereinſtimmung der Verſuche mit den theoretiſchen Forderungen. In Schwefelſäure an der Kathode waren die Blaſen in ſehr verdünnten Löſungen klein. Hier iſt ihre Ladung negativ (ſiehe H_2SO_4-Kurve der Fig. 2). Es wirken alſo nur die Kapillarkräfte ſchwach anziehend, und es überwiegt die elektroſtatiſche Kraft der Abſtoßung durch die Kathode. Die Blaſengröße ſtieg aber mit ſteigender Konzentration und zunehmender poſitiver Ladung, welche ein Haften an der Kathode bewirkt, bis etwa 0,005n ſchnell an und verlief oberhalb dieſer Konzentration faſt horizontal.

[1]) Der Ausdruck „Ladung der Gasblaſen" ſoll der Kürze halber an Stelle der Ladung des äußeren Teils der Doppelſchicht beibehalten werden.

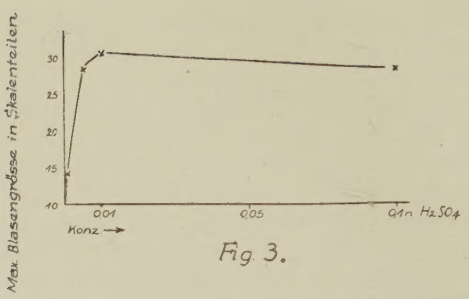


Fig. 3.

Figur 3 gibt die auf Grund der gefundenen Werte gezeichnete Kurve wieder. Vergleicht man diese Kurve mit der *Mozer*schen Kurve für Schwefelsäure (Fig. 2), so zeigen beide den analogen Verlauf; bei beiden Kurven tritt bei $\frac{1}{500}$ n in der Nähe der Umkehrkonzentration ein plötzlicher Abfall ein. Die kathodisch entwickelten Wasserstoffblasen konnte *Neumann* bei dicht oberhalb des Umkehrpunktes liegenden Konzentrationen beobachten. Die Blasen wurden hier anfangs groß und nahmen im Laufe der Elektrolyse ab. Nach Stromunterbrechung und erneuter Elektrolyse zeigte sich das gleiche Bild von neuem. Bei sehr hoher Konzentration war dieser Unterschied nicht sichtbar, denn hier reicht die entstehende Verdünnung nicht hin, um die positive Ladung der Blase zu verringern.

In Kalilauge zeigten sich an der Kathode bei allen Konzentrationen nur kleine kapillar haftende Blasen. Eine negative Aufladung des Gases kann hier auch in sehr verdünnten Konzentrationen nicht eintreten, weil in Kalilauge an der Kathode sich sehr bald eine konzentriertere Lösung ausbildet, und infolgedessen die Gasblasen eine nur schwache negative Ladung erhalten, wie es die Kurve der Figur 2, Aufladung von H_2 gegen KOH, verlangt. Auch bei höherer Konzentration sind hiernach die Bläschen in Kalilauge nicht oder nur schwach positiv geladen, denn auch bei der höchsten Konzentration zeigt die *Mozer*'sche Kurve nur ein geringes Ansteigen über den Umkehrpunkt hinaus. Die Größe der Wasserstoffblasen in Kalilauge kann also nicht die Blasengröße der in Schwefelsäure elektrostatisch haftenden Gasblasen erreichen.

Auch den Messungen über die Größe der Sauerstoffblasen wurden die *Mozer*'schen Kurven zugrunde gelegt, denn es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Aufladungskurven von Sauerstoff einen analogen Verlauf wie die für Wasserstoff nehmen werden. In Schwefelsäure waren die Bläschen klein und wurden nur von Kapillarkräften gehalten. Denn hier tritt an der Anode Konzentrationserhöhung ein, so daß sich die negative

Ladung der Blasen in sehr verdünnten Lösungen nicht verwirklichen läßt. Wir haben in allen Konzentrationen positiv geladene Bläschen.

In Kalilauge zeigt sich hingegen in verdünnten Lösungen eine Zunahme der Blasengröße an der Anode. Hier tritt eine Verdünnung unmittelbar an der Anode ein. Es ist also eine Steigerung der elektrostatischen Kraft verbunden mit Haftenbleiben und Anwachsen der Blasen zu erwarten. In sehr verdünnten Lösungen, deren Konzentration an der Anode noch weiter abnimmt, haben wir stark negativ geladene, also kapillar und elektrostatisch haftende Blasen. In konzentrierteren Lösungen können wir entsprechend dem Verlauf der *Mozer*'schen KOH-Kurve nur schwach positiv oder gar nicht geladene, nur kapillar haftende Blasen erwarten, was auch eintrifft. Bei diesen konzentrierteren Lösungen findet eine ausreichende Verdünnung an der Anode infolge der angewandten geringen Stromdichte — $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ amp/cm^2 — nicht statt.

Wurde bei konstant bleibender Konzentration die Stromdichte vergrößert, so nahm in Schwefelsäure an der Kathode die Blasengröße, d. h. die elektrostatische Anziehung, ab. Dies mußte deshalb eintreten, weil mit zunehmender Stromdichte auch die Verdünnung an der Kathode wächst, wodurch die Aufladung der Wasserstoffblasen noch weiter nach der negativen Seite der Kurve zu verschoben wird als bei niederer Stromdichte. In Kalilauge an der Anode nimmt die maximale Blasengröße mit wachsender Stromdichte deutlich zu. Denn in Kalilauge an der Anode tritt ja ebenfalls Verdünnung des Elektrolyten ein. Es muß also die Aufladung der Sauerstoffblasen negativer, und damit die elektrostatische Anziehung größer werden. Diese Erscheinungen bei Zunahme der Stromdichte sind eine neue Stütze für die Richtigkeit der von *Coehn* und *Neumann* vertretenen Anschauungen. An der Kathode in Kalilauge, sowie in Schwefelsäure an der Anode war ein Einfluß vergrößerter Stromdichte nicht vorhanden, was sich ebenfalls an Hand der *Mozer*'schen Kurve aus dem Verlauf derselben deuten läßt.

Ein weiterer Beweis für die Wirksamkeit der anziehenden elektrostatischen Kräfte zeigt sich nach Stromunterbrechung. Während die an der Anode in verdünnter Kalilauge elektrostatisch haftenden Blasen allmählich aufsteigen, bleiben in konzentrierten Schwefelsäurelösungen an der Kathode die Blasen unbegrenzt lange haften und lösen sich auch nicht bei Erschütterungen der Elektrode. Im ersteren Falle war die konzentriertere Alkalilösung in die sehr verdünnte Zone an der Anode zurückdiffundiert und hatte die Blasen entladen. Dadurch wurde die elektrostatische Anziehung aufgehoben, und die Blasen zum Aufsteigen gebracht. Auch im zweiten Falle findet in der an der Kathode verdünnten

Schwefelſäure durch Rückdiffuſion Konzentrationszunahme ſtatt. Aber hier wird dadurch eine Zunahme der poſitiven Ladung erzielt, die nun erſt recht ein Feſthalten bewirkt.

Aus der Arbeit *Neumanns* folgt alſo, daß nur in konzentrierteren Schwefelſäurelöſungen an der Kathode und in ſehr verdünnten Kalilaugelöſungen an der Anode, alſo nur dann, wenn Gasblaſen und Elektrode entgegengeſetztes Vorzeichen haben, ein längeres Haften und Größerwerden der Blaſen eintritt. In allen Kalilaugekonzentrationen zeigte der Waſſerſtoff keine beſonders große Verſchiedenheit des Blaſendurchmeſſers mit Aenderung der Konzentration, ſondern die Waſſerſtoffblaſen blieben klein und erreichten nur etwa die Größe der Waſſerſtoffbläschen in Schwefelſäure unterhalb $\frac{n}{500}$ H_2SO_4. Bei dieſer Konzentration waren in Schwefelſäure kaum noch haftende Blaſen vorhanden; die Gasentwicklung fand in Form zahlreicher feiner Gasſtrahlen ſtatt. Auch der in Kalilauge entwickelte Sauerſtoff zeigte in höheren Konzentrationen kleine Bläschen, die z. T. nur deswegen kapillar haften blieben, weil die angewandte Stromdichte ſehr klein war. Es iſt erklärlich, daß bei etwas zunehmender Stromdichte die abſtoßende elektroſtatiſche Kraft die Kapillarkraft überwiegt und die entweder gar nicht oder nur ganz ſchwach geladenen Waſſerſtoffbläschen leicht fortſtößt. Auch bei ſpäter zu erwähnenden Verſuchen zeigte ſich der Waſſerſtoff nur in Form feiner Bläschen, die bei kleiner Stromdichte als Gasſchnüre, bei höherer Stromdichte dagegen als feine Gasnebel ſich entwickelten. Bedenkt man nun, daß die techniſchen Apparate mit einer konzentrierten Alkalilauge arbeiten, und daß ihre kathodiſche Stromdichte eine weit höhere iſt als die von *Neumann* gebrauchten — ſie wird bis etwa 0,04 amp/cm² anſteigen dürfen — ſo laſſen ſich leicht Gründe für die Vermengung des Sauerſtoffgaſes mit Waſſerſtoff finden. Zu dem Vorausgeſagten, daß alſo in Kalilauge der Waſſerſtoff in Form kleiner aus feinen Bläschen beſtehender Gaswolken entwickelt wird, kommt noch das hydromechaniſche Treiben des feinen Gasſtaubes durch die Löſung. Je kleiner die Blaſen ſind, deſto weniger werden ſie infolge des geringen Auftriebes in der Lage ſein, die Oberfläche der Flüſſigkeit zu durchbrechen. Da nun die Waſſerſtoffblaſen in KOH beſonders klein ſind (auch bei ſpäteren Verſuchen war nirgends ein ſichtbares Größerwerden der Bläschen feſtzuſtellen), ſo wird die feine Gasemulſion leicht von der Oberfläche des Elektrolyten abprallen und durch die Löſung treiben können. Sie wird alſo ſchneller und ſtärker in den Bereich der Anode gelangen können, als umgekehrt die größeren Sauerstoffbläschen zur Kathode, und wird ſich demzufolge leichter dem Sauerſtoff beimengen können als dieſer dem Waſſerſtoff.

Die infolgedeſſen große Unreinheit des Sauerſtoffgaſes hat es nötig gemacht, nach einem Mittel zu ſuchen, wodurch dieſem Uebelſtande abgeholfen oder wenigstens der Prozentgehalt H_2 im Sauerstoff herabgeſetzt wird. Die Anwendung eines Diaphragmas aus Asbeſt oder dergl. führte nicht zum Ziele. Man hat nun gefunden, daß eine ſolche Wirkung erzielt werden kann durch Zuſatz verſchiedener, z. T. ſeifenartiger Stoffe zum Elektrolyten, beſonders von Türkiſchrotöl, dem man noch feinverteiltes Ferrihydroxyd zufügt. Dadurch wird der Waſſerſtoffgehalt im Sauerstoff von 4 % auf 1 % herabgeſetzt[1]). *Förſter*, der dieſe Verbeſſerung erwähnt,[2]) nimmt an, daß dadurch, indem man von vornherein Emulſionen, wie z. B. Türkischrotöl, der Kalilauge zufügt, die Gase vermutlich in der Nähe der Elektroden, an denen sie entwickelt werden, zusammengehalten werden. Ein Grund dafür, worauf dieſes Zuſammengehaltenwerden durch Zuſatz von Seifenlösung beruht, iſt nicht angegeben und auch ohne weiteres nicht einzuſehen. Ebenſowenig kann man annehmen, daß die Feinheit der Gasemulſion durch die Seifenlösung verringert würde, und daß dadurch infolge Anwachsens der Gasblasen das lebhafte Wirbeln durch die Lösung weniger heftig, und damit das Vermischen der Gasemulſion mit dem Gas der andern Elektrode gehemmt würde. Denn es iſt bekannt, daß Seifenlösungen eine die Oberflächenſpannung ſtark erniedrigende Wirkung haben, sodaß man annehmen muß, daß dieſe Emulſionsmittel die Bildung von ſehr feinem Gasſtaub eher fördern als hemmen werden.

Es lag nun die Frage nahe, ob es sich hier vielleicht um eine elektrostatische Erscheinung handelt. Dies könnte jedoch nur dann der Fall sein, wenn durch Zusatz von Türkischrotöl eine positive Aufladung der Wasserstoffblasen verursacht würde. Es müßte dann ein Wachsen und Haften der Wasserstoffblasen an der Kathode zur Folge haben, was natürlich auf die Reinheit des Sauerstoffs von günstigem Einfluß sein würde. Oder es war zu versuchen, eine andere Deutung für das Verhalten der Gasblasen in Seifenlösung zu finden.

In einer Flüssigkeit ist das Bestreben vorhanden, die Oberfläche möglichst zu verkleinern. Die für jede reine Flüssigkeit bestimmte Oberflächenspannung ändert sich durch Zusatz gelöster Stoffe mit deren Konzentration. Die Verkleinerung der Oberfläche wird daher erreicht, indem entweder die Oberflächenschicht verdünnter wird als die übrige Lösung, oder indem der gelöste Stoff sich an der Oberfläche anreichert, je nachdem, ob die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration wächst oder

---

[1]) Fa Schuckert u. Co., DRP. 231543.

[2]) Elektrochemie, wäſſ. Löſung.

abnimmt. Es ist also die Zusammensetzung der Oberflächenschicht einer Lösung eine andere als die der tieferliegenden Flüssigkeit. Man spricht von negativer Adsorption, wenn die Konzentration des Stoffes in der Oberflächenschicht kleiner ist als in der übrigen Lösung; von positiver Adsorption, wenn eine Anreicherung des gelösten Stoffes an der Oberfläche stattfindet. Eine Entwicklung der quantitativen Beziehung hat Gibbs[1]) gegeben. Aus seiner Ableitung folgt: Wenn die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration abnimmt, so ist die Anzahl der an der Oberfläche gelösten Moleküle grösser als die Zahl der in einem gleichen Teil der übrigen Flüssigkeit gelösten Moleküle, d. h. der Stoff wird positiv adsorbiert. Wird umgekehrt die Oberflächenspannung erhöht, dann ist die Adsorption des gelösten Stoffes negativ. Im Falle einer positiven Adsorption kann nach Gibbs[2]) der Ueberschuss des gelösten Stoffes gross sein, und daher die Oberflächenspannung stark erniedrigt werden. Ist der Stoff negativ adsorbiert, so ist die in der Oberflächenschicht eingetretene Verarmung nur eine geringe; infolgedessen kann auch die Oberflächenspannung nicht stark erhöht werden.

Zu den kapillaraktiven Stoffen gehören viele organische Verbindungen, wie z. B. Alkohole, Ester, Fettsäuren, Eiweiss und andere, die in wässriger Lösung die Oberflächenspannung stark erniedrigen. Bei allen diesen Stoffen zeigt die Veränderung von σ (der Oberflächenspannung) mit Zunahme des Gehalts an oberflächenaktivem Stoff einen analogen Verlauf, wie ihn Fig. 4 darstellt. A ist die Flüssigkeit mit grossem σ (z. B. Wasser), B. die kapillaraktiv wirkende Flüssigkeit mit kleinem σ. Schon

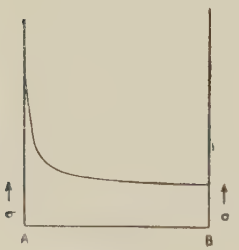


Fig. 4.

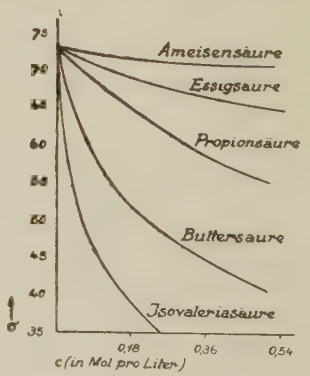


Fig. 5.

[1]) Thermodynam. Studien, S. 271.
[2]) l. c. S. 321)

in geringer Konzentration verursacht die organische Flüssigkeit eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers. Der Abfall ist in der Regel um so steiler, je kleiner das σ von B ist. Nach der Seite des Stoffes B zu fällt die Kurve allmählich ab.

Vergleicht man in Fig. 5 die Erniedrigung des σ vom Wasser nach Zusatz verschiedener niederer Fettsäuren einer homologen Reihe, so fällt die gleichmässige Abnahme mit zunehmender Anzahl C-Atome auf (diese Regelmässigkeit hängt nicht ab von den Oberflächenspannungen der reinen Stoffe, denn der σ-Wert der Propionsäure fällt z. B. mit dem σ der Buttersäure annähernd zusammen). J. Traube[1]) hat bei Messungen der Kapillaraktivität von Fettsäuren, Alkoholen und Estern in wässriger Lösung dieses Verhältnis betont und zu der Regel zusammengefasst, dass in einer homologen Reihe die Oberflächenaktivität mit wachsendem Atomgewicht stark und gleichmässig zunimmt. Besonders stark oberflächenspannungerniedrigend sind die höher molekularen Verbindungen dieser kapillaraktiven Substanzen. Es sind dies zum Teil Stoffe, die ihrem Verhalten nach teils zu den Kolloiden, teils zu den Kolloidelektrolyten zu rechnen sind. Bei Vorhandensein von geringen Mengen dieser Substanzen kann die Oberflächenspannung des Wassers merklich beeinflusst werden. Die absoluten Mengen des adsorbierten Stoffes sind allerdings klein. Man hat indessen bei stark schäumenden Lösungen höher molekularer Stoffe, also bei genügend grosser Oberfläche, einen positiven Ueberschuss gegenüber der Gesamtkonzentration gefunden, wenn man den abgetrennten Schaum auf den Gehalt an gelöster Substanz untersuchte.

Einen Zusammenhang zwischen Adsorption und dem elektrokinetischen Potential an der Grenzfläche Gas|Flüssigkeit findet man in den Arbeiten von Mc Taggart[2]). Dieser stellte in einer sinnreichen Anordnung Untersuchungen an über die kataphoretische Wanderung von Gasbläschen innerhalb wässriger Lösungen von sehr geringem Leitvermögen. Er fand zunächst bestätigt, daß sowohl Wasserstoff wie Sauerstoff in reinem Wasser eine negative Aufladung zeigten, also zur Anode wanderten. Bei Zusatz von Elektrolyten trat eine Abnahme der negativen Ladung ein, und zwar erniedrigten HCl und HNO_3 in sehr geringen Konzentrationen die Geschwindigkeit und das Potential der Doppelschicht auf 0. Es trat kein Wechsel des Vorzeichens ein. Bei Anwesenheit von höherwertigen Kationen

---

[1]) Lieb. Annalen 265, 27. (1891).

[2]) Phil. Mag. 27, 297 (1914); 28, 367 (1914).

($Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $La^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) zeigte die Wandschicht der Gasblase eine deutlich ausgeprägte Ladungsumkehr. Die Gasblase wanderte zur Kathode. Die gefundene Kurve zeigte einen analogen Verlauf wie die *Mozer*'sche: Steiler Abfall bei geringen Elektrolytzusätzen und annähernd horizontaler Verlauf bei noch höheren Konzentrationen. Auch durch Zusatz von Alkoholen und niederen Fettsäuren wurde die negative Ladung der Gasblase vermindert, und ihre Wanderungsgeschwindigkeit schnell herabgesetzt. Die Abnahme der negativen Ladung trat um so stärker in Erscheinung, je größer die Oberflächenaktivität der Alkohole und Fettsäuren mit wachsendem Molekulargewicht war. Die *Traube*'sche Regel, deren Gültigkeit sich auch hier wieder zeigt, erfährt noch eine Erweiterung durch die gleichmäßig gesteigerte Abnahme der negativen Gasladung mit steigender Kapillaraktivität der gelösten Stoffe der homologen Reihe.

Es lag die Frage nahe, ob die Erscheinung des verschiedenen Verhaltens der entwickelten Gasbläschen einerseits in Kalilauge und andererseits in derselben Lösung mit Zusatz von Türkischrotöl dadurch hinreichend erklärt werden könnte, daß man einen Einfluß der adsorbierten Seifeteilchen auf die Ladung der Gasbläschen annimmt.

II. Praktischer Teil.

I. Einfluß der Aufrauhung der Elektrodenoberfläche auf die Größe der Gasblasen in Schwefelsäure und Kalilauge.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die elektrolytisch entwickelten Gasbläschen außer an den Kanten der Elektroden an bestimmten bevorzugten Stellen der Bleche entstehen. Auch auf einer Elektrode mit blanker Oberfläche werden sich Rauhigkeiten finden, die Stellen höherer Stromdichte und damit Ansatzstellen für die Gasentwicklung bilden. *Neumann* stellte nun bei seinen Versuchen fest, daß der Unterschied in der Blasengröße zwischen Säure und Alkali an der Kathode um so ausgeprägter ist, je glatter und blanker die Oberfläche der betreffenden Kathodenbleche ist. Erhielt das Blech eine gleichmäßige feine Aufrauhung und damit eine sehr starke Vermehrung der Ansatzstellen für die Gasentwicklung, so war damit eine Verkleinerung der Blasengröße verbunden, und zwar trat diese nur an der Säurekathode deutlich in die Erscheinung, weil in Kalilauge die Wasserstoffblasen an sich schon sehr klein sind, und eine feine Aufrauhung des Bleches keinen großen Einfluß auf die Blasengröße mehr haben kann. Andrerseits findet *Neumann*, daß gröbere mechanische

Kratzer eher größere Blasen erzeugen. Ritzt man ein Elektrodenblech ein, so bilden die scharf aufgeworfenen Kanten des Kratzers eine Reihe besonders bevorzugter Keimstellen für die angreifenden Stromlinien. Es ist daher anzunehmen, daß an diesen Kratzstellen, an denen sich die Stromlinien am dichtesten zusammendrängen, die Gasentwicklung zuerst einsetzt. Um zu sehen, wie durch derartige mechanische Rauhigkeiten die Größe der Blasen beeinflußt wird, wurden zwei gleichartige polierte Nickelelektroden — beide als Kathoden — mit einander verglichen, von denen die eine zuerst mit einem Kratzer versehen wurde und später gleichmäßig kreuzweise aufgeritzt wurde. Als Lösung wurde $\frac{n}{10}$ Kalilauge angewandt bei einer Stromdichte, von $5 \cdot 10^{-3}$ amp/cm^2. Zu Anoden wurden Platinbleche genommen. Die Beobachtung der Vorgänge auf den horizontal gestellten Elektroden geschah durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer. Es zeigte sich zunächst, daß infolge der höheren Stromdichte an den scharfen Kanten der Aufrauhungen sich hier ebenso wie an den Blechkanten zuerst Gasbläschen bildeten. Auch im Laufe der Elektrolyse zeigten diese Kratzer eine dichtere Gasentwicklung als die glatten Stellen des Bleches. Nach Stromunterbrechung blieben die Bläschen nicht haften. Ein Größerwerden oder eine Abnahme der Bläschen an den mechanischen Aufrauhungen war nicht zu erkennen. Es ist dies auch nicht verwunderlich. Denn die sehr feinen sich schnell ablösenden Wasserstoffbläschen in Kalilauge sind nicht geladen, haften also nicht elektrostatisch, sondern nur kapillar. Auch dadurch, daß die Konzentration an den scharfen Kanten infolge der höheren Stromdichte wächst, kann man infolge des horizontalen Verlaufs der *Mozer*'schen Kurve, für Kalilauge kein elektrostatisches Haften und Größerwerden der Blasen erwarten. Daß die an den Kratzern entstehenden Bläschen infolge des dichten Zusammengedrängtwerdens sich mechanisch zu etwas größeren vereinigen können, ist wahrscheinlich, war aber bei der Feinheit der Bläschen nicht zu erkennen.

Ein Anwachsen der Blasen ist dagegen zu erwarten und zeigte sich deutlich, wenn man als Lösung $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure anwandte, in der die Blasen positiv geladen sind. Auch hier bildeten sich die Blasen zuerst an den Kratzern. Die Durchmesser der größten an den rauhen Stellen entstehenden Blasen waren um 1/3 größer als die der entsprechenden Blasen an der nicht aufgerauhten Kathode. In Schwefelsäurelösungen wird bei höherer Stromdichte zwar die Ladung der Gasblase an der Kathode infolge Konzentrationsabnahme unmittelbar an der Elektrode nach der negativen Seite hin verschoben, womit eine Abnahme der

maximalen Blasengröße verbunden wäre. Da aber die großen haftenden Blasen an den rauhen Stellen besonders dicht stehen, so können sich leicht mehrere zu größeren vereinigen, was in der Tat deutlich zu erkennen ist. Es entstehen auf diese Weise Blasen, deren Durchmesser wesentlich größer ist als der der maximalen Blasengröße des glatten Bleches. Den Grund für die Tatsache, daß Blasen, die durch Vereinigung mehrerer kleiner entstehen, größer werden als andere einzeln entstandene, erklärt *Neumann* damit, daß bei der Vereinigung zweier Blasen die Oberfläche der neuentstandenen kleiner ist als die der beiden Blasen vor der Vereinigung zusammengenommen. Daß diese Blasen nach Stromunterbrechung, im Gegensatz zu den aus Kalilauge erzeugten, noch lange Zeit fest haften bleiben, erklärt sich aus den oben angeführten Ueberlegungen *Neumanns*.

2. Einwirkung von Türkischrotöl auf die Größe der Wasserstoffblasen.

a) bei kleiner Stromdichte.

Es wurde bereits erwähnt, daß bei Zusatz von Türkischrotöl zur Kalilauge der Wasserstoffgehalt im Sauerstoff herabgedrückt wird. Unter Türkischrotöl versteht man sowohl Ricinolsulfonsäure als auch die Alkalisalze derselben, die ebenfalls von öliger Konsistenz sind, also flüssige Seifen darstellen. Die Säure selbst ist im Wasser unlöslich. Man kann jedoch durch Schütteln, besonders bei Anwesenheit einer Spur Alkali, eine weißlich-trübe Emulsion erzeugen. Die mit Alkali neutralisierte Säure ist dagegen leichtlöslich in Wasser. In der Lösung scheidet sich in geringer Menge sichtbar eine feste Phase aus, die beim Erhitzen in Lösung geht, beim Abkühlen sich wieder bildet. Ricinolsulfonsäure hat die Formel $C_{18}H_{33}O_2OSO_3H$ und enthält eine Doppelbindung. Daß man das ölige Salz der Säure als „flüssige Seife" ansprechen darf, wird im Laufe der weiteren Betrachtungen bestätigt werden. Es ist bekannt, daß Lösungen derartig gebauter Stoffe weitgehend mit Seifenlösungen übereinstimmen. So fand *Reichler* [1]), daß Lösungen des cetylsulfonsauren Natriums $C_{16}H_{33}SO_3Na$ neben der starken Oberflächenspannungserniedrigung eine weitgehende Aehnlichkeit im Verhalten der Leitfähigkeit und anderer Eigenschaften mit dem von Seifenlösungen zeigten. Die hauptsächlichsten Eigenschaften aller Seifenlösungen sind aber ihre peptisierende Wirkung, die außerordentlich starke Erniedrigung der Oberflächenspannung und im Zusammenhang damit die große Benetzungsfähigkeit. Infolge dieser Eigenschaften findet Türkischrotöl in der Technik mehrfache Anwendung, vor allem in der Krapplackfärberei, woher sein Name rührt. Da

1) Kolloidzeitschrift 12,279 f (1913).

es ſich um eine bequem anzuwendende flüſſige und leicht lösliche Seife handelt, erklärt ſich ſeine bevorzugte Verwendung gegenüber anderen Seifen.

Das bei den folgenden Verſuchen angewandte Türkiſchrotöl war ein ſaures Oel, von zäher Konſiſtenz und bräunlichgelber Farbe. Von der Firma Schuckert ſtand außerdem ein neutraliſiertes Oel zur Verfügung, daß ſich ſchon im Waſſer löſte. Beim Zuſatz beider Oele zeigte ſich die gleiche Wirkung. Doch wurde zu den vergleichenden Verſuchen nur das ſaure Oel benutzt, um eine Vermehrung der Kationen zu vermeiden. Als Anoden wurden Platinbleche benutzt, als Kathoden Silberbleche, die in zwei flachen planparallelen Glaströgen in horizontaler Lage gehalten wurden. Das eine Gefäß wurde mit reiner 1 normaler Kalilauge gefüllt, das andere mit Kalilauge, der 2 gr Türkiſchrotöl auf ein Liter 1 normale Löſung zugefügt wurden. Die Löſungen wurden dann gleichmäßig auf n|10 und n|100 Kalilauge verdünnt, ſodaß auch der Gehalt an Türkiſchrotöl proportional der Alkalikonzentration abnahm. Es zeigte ſich zunächſt, daß in der Löſung mit Türkiſchrotöl eine etwas höhere Spannung angelegt werden mußte, um die gleiche Stromſtärke wie in reiner Kalilauge zu erzielen. Der Grund hierfür ſoll weiter unten betrachtet werden.

Es wurden nun die Größen der Waſſerſtoffbläschen in den beiden Löſungen bei verſchiedenen Konzentrationen und wachſender Stromdichte mit einander verglichen. Dabei wurde gleichzeitig beobachtet, ob mit abnehmender Blaſengröße auch eine Vermehrung der Keimſtellen der Elektrodenbleche zuſammenging. Schon *Neumann* beobachtete, daß das Aufſteigen der nichthaftenden Bläschen beſonders an den ſcharfen Kanten in Form von zahlreichen feinen perlenkettenartigen Gasſchnüren vor ſich ging. Die Gasentwicklung erfolgte hier deutlich ſichtbar an den Stellen des Bleches, an denen die Stromlinien vorzugsweiſe angreifen. Dieſe Stellen ſind immer dieſelben, ſo oft man auch die Verſuche wiederholt. Dieſe Erſcheinung war in reiner Kalilauge deutlich vorhanden, und zwar wurden die Bläschen kleiner, und die Keime für die Gasentwicklung zahlreicher und mehr nach den Kanten zu gedrängt, wenn man zu kleinerer Konzentration ging. Die deutlich ſichtbaren Gasbläschenketten wurden mit zunehmender Verdünnung feiner und verſchwommener. Während ſich kein großer Unterſchied zwiſchen 1 normaler und 0.1 normaler Kalilauge zeigte, war bei $\frac{n}{100}$ Löſung dieſes ſtaubartige Kleinerwerden der Bläschen ausgeſprochen vorhanden. Bei Zuſatz von Türkiſchrotöl zeigte ſich in allen konzentrationen jetzt ein ganz anderes Bild. Die Bläschen wurden kleiner, ſtiegen langſamer auf und bildeten an der Oberfläche Schaum. Die Keime für die Gasentwicklung waren weit mehr

über das Blech verteilt als in reiner Kalilauge. Mit zunehmendem Gehalt an Seife trat eine immer ſtärkere Abnahme der Gasſchnüre und eine immer weiter über das Blech verteilte gleichmäßige Gasentwicklung ein. Dieſelbe gleichmäßige Verteilung der Gasbläschen, d. h. Vermehrung der Keimſtellen, trat auch in reiner Kalilauge in allen Konzentrationen ein, wenn man die Stromdichtichte wachsen ließ. In Kalilauge mit Türkischrotölzusatz wurde mit zunehmender Stromdichte die ſchon vorhandene Erſcheinung verſtärkt. In den n/100 Kalilauge- und Seifenlösungen war der Unterschied weniger deutlich als in konzentrierteren Löſungen, weil hier auch die vorhandene Konzentration der Türkischrotöllöſung nur gering ſein konnte. Die Tabelle 1 gibt eine Zuſammenſtellung dieſer Veränderungen:

Tabelle 1.

In reiner Kalilauge				
Konz.	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$ amp/cm^2	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
1n	Gasſchnüre	Abnahme der Gasſtrahlen, Zunahme der gleichmäßigen Gasentwicklung, keine Gasſtrahlen		
0,1n	Gasſchnüre neben feiner unregelm. Entw.			
0.01n	gleichm. Gasſtaub, Gasſtrahlen nur ſchwach erkennbar	keine Gasſtrahlen mehr		

In Kalilauge mit Türkiſchrotölzuſatz		
1n	Gasentwicklung an zahlreichen Stellen, Gasſtrahlen nur noch wenig	Verschwinden d. Gasſtrahlen Zunahme der gleichmäß. Verteilung
0,1n	gleichmässige feine Gasentwicklung	Zunahme der gleichmässigen Verteilung über das Blech
0,01n	Aufstieg von feinem Gasstaub	

Der Grund, weshalb mit abnehmender Konzentration die Zahl der Keimstellen größer wird und infolgedessen die Blasen kleiner und gleichmäßiger entstehen, scheint folgender zu sein: Es wurde schon gesagt, daß die Keimstellen bevorzugte Punkte, wie Erhöhungen des Elektrodenbleches, darstellen, an denen die Stromlinien angreifen, und es muß daher angenommen werden,

daß an diesen Keimstellen Bündel von Stromlinien zusammenlaufen. Die genügend große Leitfähigkeit einer konzentrierteren Lösung wird den Stromlinien dieses Zusammendrängen und den gekrümmten Verlauf ermöglichen. Bei zunehmender Verdünnung jedoch wird diese Möglichkeit infolge Abnahme der Leitfähigkeit verringert werden. Je schwächer die Leitfähigkeit der Lösung ist, um so mehr werden die Stromlinien auseinander gedrängt und gezwungen werden, von der gekrümmten Bahn abzuweichen und eine gerade Richtung anzunehmen. Es werden jetzt immer neue weniger hervortretende Stellen zu Keimen gemacht. Bei sehr verdünnten Lösungen werden die Stromlinien schließlich völlig gradlinig auf die Elektrode zulaufen und an den zahlreichen neuen Stellen, an denen sie auftreffen, die Gasentwicklung erzeugen. Besonders schroffe Rauhigkeiten, wie z. B. die scharfen Blechkanten, werden dabei immer noch bevorzugt werden. Spätere Versuche werden diesen Unterschied der verschiedenen Konzentrationen noch deutlicher zeigen.

Weniger einfach ist die Deutung der Tatsache, daß auch durch Zusatz von Türkischrotöl eine Vermehrung der Keimstellen und Verkleinerung der Bläschengröße stattfindet. Von einer Abnahme der Leitfähigkeit kann nicht die Rede sein, denn die Leitfähigkeit von Seifenlösungen ist eine außerordentlich große, wie *Mc Bain* [1]) weitgehend festgestellt hat, und wie sich auch bei diesen Versuchen zeigte. Man wird hier vielmehr ein Zusammentreffen mehrerer Eigenschaften der Seifenlösungen anzunehmen haben. Es hat den Anschein, als ob infolge der durch den Seifenzusatz erhöhten Benetzbarkeit der Elektrode die Bevorzugung bestimmter Stellen aufgehoben wird, so daß die Gasentwicklung an weit mehr Stellen auftreten kann, wie in einer Lösung mit weniger starker Benetzungsfähigkeit. Man kann wohl annehmen, daß die Seifenlösung einen gleichmäßigen leitenden Ueberzug auf der Kathode bildet, so daß die bevorzugten Stellen unwirksam werden, und die Gasentwicklung sich gleichmäßig verteilt. Hierzu kommt ein Einfluß der Erniedrigung der Oberflächenspannung durch den Seifenzusatz auf die Größe der Bläschen, und ferner die Bildung zäher elastischer Häutchen, über deren Struktur noch weiter unten zu berichten sein wird. Man kann dieses folgendermaßen deuten: Versucht man auf mechanischem Wege eine Gasblase einmal in Wasser oder Kalilauge, das andere Mal in Seifenlösung bis zum Abreißen anwachsen zu lassen, so wird man finden, daß es auch bei sonst gleichen Bedingungen unmöglich ist, in beiden Lösungen zwei gleich große Blasen zu entwickeln. Vielmehr wird durch den Einfluß der starken Oberflächenspannungserniedrigung das Volumen der in

[1]) B. 43, 321 (1910); Z. f. phys. Ch. 76, 179 (1911).

Seifenlösung abreißenden Blase um ein Drittel bis die Hälfte kleiner sein als das der anderen. Dieses Bestreben, die Oberfläche zu vergrößern, muß also auch bei der Elektrolyse das Entstehen kleiner Bläschen bedingen. Die Möglichkeit, dass diese Bläschen beim Entstehen sich zu grösseren vereinigen, wird vermindert durch die Zähigkeit der elastischen Seifenschicht an der Grenzfläche der Gasbläschen, die gleichsam als Schutzschicht dient. Betrachtet man z. B. einige Schaumbläschen des in Türkischrotlösung entwickelten Wasserstoffs unter dem Mikroskop, so sieht man, dass diese Bläschen sich eng berühren oder bei verursachter Strömung der Flüssigkeit zusammenstossen können, ohne dass sie sich vereinigen. Auch an der bekannten Elastizität und grossen Beständigkeit des Seifenschaums zeigt sich die gleiche Erscheinung.

b) bei höherer Stromdichte.

Bei sehr viel höherer Stromdichte zeigt die dichte, staubartige Gasentwicklung ungefähr das Bild, das die bei der praktischen Wasserzersetzung angewandte Stromdichte liefert. Der äußere Grund für die herabgesetzte Verunreinigung des Sauerstoffs durch Türkischrotöl wird ersichtlich, wenn man die Bilder 1 u. 2 Tafel I m. 3 Tafel II vergleicht. In eine 8 cm tiefe Glaskuvette von 1 cm Breite tauchen zwei an den Glaswänden dicht anliegende Brettchen aus Hartgummi, die oberhalb des Gefäßes durch verschiebbare Riegel aus demselben Material gehalten werden. Diese Hartgummistreifen stellen die Wände einer Elektrolysierzelle dar, wie sie Fig. 1 zeigt. An der Elektrode unterhalb der Zelle wurde der Wasserstoff entwickelt. In den Aussenräumen war oben je eine Anode angebracht. Der Elektrolyt war einmal 1 normale Kalilauge und das andere Mal dieselbe Kalilauge mit Zusatz von 2 gr Türkischrotöl. Bei den Aufnahmen erfolgte die Beleuchtung schräg von vorn mittels einer Bogenlampe. Es wurde bei einer Stromdichte elektrolysiert, die ungefähr der kathodischen Stromdichte der *Schuckert*'schen Wasserzersetzer entspricht, nämlich 0,03 amp|cm^2. Das Wesentliche, das die Photographien zeigen, ist folgendes: Der entwickelte Wasserstoff steigt in Form sehr feiner und daneben vereinzelter grösserer Blasen als breites, gerades Band in die Höhe. Während die grösseren Blasen leicht entweichen können, ist der Auftrieb der ausserordentlich feinen staubartigen Gasbläschen zu gering, um die Oberfläche der Flüssigkeit durchdringen zu können. Infolgedessen werden sie von der Oberfläche zurückgeworfen, wirbeln nach unten und gelangen, indem sie unter den Glockenwänden hindurchgetrieben werden, leicht in den Aussenraum und damit auch in die benachbarten anodischen Glocken, die in dieser Anordnung fortgelassen sind. Bild 1 zeigt eine Momentauf-

nahme bei reiner KOH in dem Augenblick, als die weit nach unten getriebenen Wasserstoffbläschen den Glockenraum völlig ausfüllen und nun unter den Wänden hindurch in breitem Strahle wieder nach oben steigen. Bild 2 zeigt die gleiche Lösung bei gleicher Stromdichte nach längerer Elektrolysendauer. Hier zeigen sich auch die Nebenräume mit feinem Gasstaub ganz gefüllt, wie an der weißlichen Trübung auf dem Bilde zu erkennen ist. Vergleicht man das dritte Bild — Kalilauge mit Türkischrotöl — mit den beiden ersteren, so ist der Unterschied ein ganz auffallender. Denn während in reiner Kalilauge die Bläschen weit nach unten treiben und in breiten Wölkchen in den Nebenraum einbiegen, bewirkt der Seifenzusatz, daß die Bläschen an den Elektroden zusammengehalten werden, indem sie nicht, wie in KOH locker nach oben gehen, sondern gleichsam zu Bläschenbündeln vereinigt aufsteigen. Der äußerst feine Gasstaub, der die Oberfläche nicht durchdringen und nicht in den Schaum gehen kann, treibt zwar auch hier nach unten, aber weniger tief, und wird auf eigenartige Weise nach obenhin zusammengehalten, so daß eine scharfe untere Grenze der Gasemulsion zu sehen ist. Auch der unter den Wänden hindurch gelangende Schaum zeigt nicht die Form einer breiten, lebhaft treibenden Wolke, sondern nur eines dünnen, an der Außenseite der Wände hinaufkriechenden Gaswölkchens. Es kann also nicht so viel Gas in die Seitenräume gelangen wie in reiner Kalilauge. Wohl wird bei Seifenzusatz auch in den Außenräumen ein Zurückwerfen der äußerst feinen Gasbläschen von der Oberfläche erfolgen. Aber die Menge des hier vorhandenen Gasstaubes ist an sich schon geringer als in reiner KOH, und auch durch die Schaumbildung an der Oberfläche wird noch ein Teil aufgenommen werden. Es kommt auch hier noch dazu das Zusammengehaltenwerden nach oben hin, wodurch das Umherwirbeln und die Bewegung nach unten und nach den Seiten vermindert wird. Die Gefahr des Eindringens der H_2-Bläschen in den Anodenraum ist in diesem Falle also bedeutend geringer geworden. Zu erwähnen ist an dieser Stelle noch, daß auch dadurch, daß bei den technischen Apparaten die Sauerstoffglocke tiefer nach unten reicht als die Glocke an der Kathode (siehe d. Schema der Fig. 1), die Möglichkeit des leichten Eindringens der H_2-Bläschen bereits vermindert ist.

Dies war äußerlich das Bild von der Wirkung des Türkischrotöls auf die Reinheit des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs. Im folgenden sind die Beobachtungen bei Vergrößerung der Stromstärke und Aenderung der Konzentration aufgeführt.

Bei den angewandten Stromdichten von 0,05 und 0,13 amp|cm^2 war die lebhafte Gasentwicklung von dem Aussehen eines dichten und staubartigen Nebels, wie es die 3 Photo-

graphien zeigen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Konzentrationen und Lösungen in der Größe und der Lebhaftigkeit der Bewegung der Gasbläschen in die Tiefe wurde beobachtet. Mit wachsender Stromdichte nahm die Dichte des Gasnebels natürlich zu. Es zeigte sich, daß bei diesen hohen Stromdichten der Unterschied innerhalb der verschiedenen hier angewandten Konzentrationen nicht sehr deutlich war. Bei der dichten und lebhaften Gasentwicklung ist das erklärlich. Daß der Unterschied aber trotzdem deutlich vorhanden ist, wird sich bei späteren Versuchen noch zeigen.

Fügt man der Kalilauge Türkischrotöl zu, so zeigen sich auch bei höherer Stromdichte die bereits erwähnten Unterschiede. Daß mit wachsender Stromdichte die Bläschen in Seifenlösung weit deutlicher kleiner wurden als die in reiner Kalilauge, ist so zu erklären, daß die dicht gedrängt sich entwickelnden Blasen in Kalilauge sich viel leichter zu größeren vereinigen können; denn aus den oben angeführten Gründen ergibt sich, daß im ersten Falle das Bestreben, die Oberfläche zu vergrößern, also kleinere Blasen zu bilden, und der Druck, den die Gashülle ausübt, fehlen, daß aber im zweiten Falle die Vereinigung zweier Blasen durch die Seifenhäutchen mehr gehindert wird. Die Bläschen in Türkischrotöl waren kleiner, stiegen langsamer auf und hatten infolge ihres weißlichen und undurchsichtigen Aeußeren weit mehr das Aussehen eines Gasnebels. Einige solche Bläschen unter dem Mikroskop beobachtet, zeigten sich völlig durchsichtig und klar, wie auch die Bläschen in Kalilauge.

In der Tabelle 2 sind die gemachten Beobachtungen zusammengestellt.

Tabelle 2.

In reiner KOH		
Konz.	0,05 amp/cm²	0,13 amp/cm²
1 n 0,1 n	feiner Gasstaub lebhaftes Treiben nach unten	
0,01 n	sehr feiner Gasnebel etwas schnelleres Wirbeln	
In KOH mit Türkischrotöl		
1 n 0,1n	feiner Gasnebel, langsamere Bewegung nach unten	dasselbe, kleinere Bläschen
0,01 n	sehr feiner Gasnebel etwas schnellere Abwärtsbewegung	dasselbe, kleinere Bläschen

Es zeigt sich hierbei, daß in der n|100-Lösung, in der auch der Türkischrotölgehalt gering ist, die Unterschiede in KOH und Türkischrotöllösung wieder geringer werden. Je mehr in konzentrierten Türkischrotöllösungen mit zunehmender Stromdichte die Blasengröße abnahm, um so mehr wurden die Gaswolken zusammengehalten. Dasselbe zeigte sich, wenn bei den geringeren KOH-Konzentrationen der Türkischrotölgehalt gesteigert wurde. Die Vorgänge und das Verhalten der Blasen an der Anode sind bei den vorhergehenden Versuchen noch nicht berücksichtigt.

3. Elektrophoretische Wanderung von Türkischrotöl.

Bei der Frage, ob eine Aufladung der Bläschen durch Türkischrotöl auf die beobachteten Vorgänge eine Rolle spielen kann, war zunächst der kataphoretische Wanderungssinn der Türkischrotölteilchen von Interesse. Der Versuch wurde im *Coehn*'schen Apparat zur Bestimmung der elektrophoretischen Wanderungsrichtung ausgeführt. Durch 2 eingeschliffene Glashähne in beiden Schenkeln des U-Rohres wurde die Herstellung einer deutlich sichtbaren Grenzfläche ermöglicht. In den oberen Teil der Schenkel wurde n|2000 Kalilauge gebracht. Der übrige Teil des U-Rohres wurde mit einer Türkischrotölemulsion angefüllt, die dadurch hergestellt wurde, daß einige Tropfen saures Türkischrotöl mit n|2000 KOH geschüttelt wurden. Es entstand so eine trüb-weiße kolloidale Lösung der Säure, die eine ganz geringe Seifenkonzentration enthielt. Nach vorsichtigem Oeffnen der beiden Hähne hob sich die trübe Emulsion scharf gegen die darüberstehende sehr verdünnte Kalilauge ab. Durch Zuströmenlassen von Türkischrotölsuspension durch ein seitliches Ansatzrohr mit Kapillare wurden die Trennungsflächen gehoben und mit einer Marke bezeichnet. In die Oeffnungen des U-Rohres wurden die Elektroden gehängt, und mit einer Spannung von 6,36 Volt pro cm der Wanderungssinn des Türkischrotöls beobachtet. Die Säureteilchen erwiesen sich als negativ aufgeladen gegen sehr verdünnte KOH. Während das Hinwandern zur Anode durch Diffusion undeutlich wurde, war die Abwanderung von der Kathode gut messbar. Und zwar wanderten die Türkischrotölteilchen in 600 Sec. 0,58 cm. Bei 1 Volt|cm beträgt also die Wanderungsgeschwindigkeit $\frac{0{,}58}{600.6{,}36} = 1{,}5.\ 10^{-4}$ cm|sec. Der gefundene Wanderungssinn stimmt überein mit der Beobachtung von *Bartsch* [1]), daß sich eine kolloidal gelöste Oelsäure zur Anode bewegte. Es kann sich hierbei jedoch nur um die Wanderung kollodial gelöster nicht dissoziierter Säureteilchen handeln. Die Wanderungsrichtung von Seifenmicellen

[1]) Kolloidchem. Beihefte, 20, S. 54 (1924).

auf die gleiche Weise zu bestimmen, war nicht möglich, weil es sich bei einer reinen Seife um einen Kolloidelektrolyten handelt, der in Lösung ein hohes Leitvermögen besitzt. In einer solchen Lösung wird zunächst elektrolytische Wanderung der negativen Fettsäureanionen zur Anode stattfinden. Dazu kommt noch die Bildung komplexer Micellen, über deren Aufbau und Mengenverhältnis *Mc Bain* und seine Mitarbeiter zahlreiche Messungen angestellt haben. *Mc Bain* [1]) schließt aus dem Verhalten der Leitfähigkeit hochmolekularer Fettsäuresalze, daß in gewissen Grenzen die Bildung von Kolloiden eintritt. Das erste Auftreten dieser Micellen zeigt sich bei der Laurinsäure (12 C-Atome), die an der Grenze zu den echten Seifen hin steht, und nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. Auch mit Sinken der Temperatur steigt die Bildung solcher Kolloidtteilchen. Und zwar sind in der Lösung einer echten Seife außer den Alkalikationen, den langsam wandernden Fettsäureanionen und nichtdissoziierten Salzmolekülen noch vorhanden neutrale Kolloidteilchen, die aus einem Komplex mehrerer hydratisierter Salzmoleküle bestehen, und schnell wandernde Kolloidionen, d. h. Kolloidteilchen, an die noch zahlreiche Seifenmoleküle geknüpft sind, deren Alkali-Ion dissoziiert ist.

Als weiterer Bestandteil der Seifenlösungen sind hydrolytisch abgespaltene Fettsäureteilchen anzunehmen. Da die hochmolekularen Fettsäuren schwer löslich sind, muß man ihre Teilchen als feine Suspension in der Lösung schwebend ansehen. In der sichtbaren festen Phase, die sich in der Türkischrotöllösung nach dem Abkühlen ausscheidet, hat man wohl ein Adsorptionsgemisch dieser Fettsäureteilchen mit Seifenmicellen anzunehmen.

4. Einwirkung von Türkischrotöl auf die Größe der Blasen an der Anode.

Neben den Fettsäureanionen wandern also auch die stark geladenen Kolloidionen zur Anode. Man wird weiter erwarten können, daß die an der Anode ihre Ladung abgebenden Anionen das Anodenblech in Form einer dünnen unsichtbaren Fettsäurehaut überziehen. Die Möglichkeit, an einer Elektrode das entwickelte Gas bis zu einer solchen Konzentration anzuhäufen, daß sich ein Glasbläschen bilden kann, wird einmal davon abhängen, wie groß die Grenzflächenspannung an der Grenzschicht fest-flüssig ist, an der das Gas entsteht, und zweitens von der Oberflächenspannung der Lösung gegen den Gasraum. Die erstere hängt, wie wir oben sahen, von der Benetzbarkeit des festen Körpers ab und kann die zweite überwiegen. Es ist nun ohne weiteres klar, daß durch einen fettartigen Ueberzug die Benetz-

[1]) Journ. Chem. Soc., 115. 1279 (1919)

barkeit der Elektrode abnimmt, und damit die Grenzflächenspannung außerordentlich wächst. Um diese Spannung zu überwinden, ist eine Vermehrung der Kraft nötig, um das erste Gasbläschen zu bilden. Damit ist die bereits erwähnte Tatsache erklärt, daß in Lösungen von Türkischrotöl eine höhere Spannung angelegt werden muß, um bei gleicher Stromdichte dieselbe Gasentwicklung zu bekommen. Der zu überwindende Widerstand liegt an der Oberfläche der Elektrode. Daß dieser Fettsäureüberzug vorhanden ist, mit steigendem Molekulargewicht der zugesetzten Seifen wächst, und schließlich sogar sichtbar wird, wird später gezeigt werden. Die Fettsäureschicht an der Anode ist aber da, wo sie zusammenhängt, nicht leitend. Die Stellen, an denen der Ueberzug unterbrochen ist, bilden also jetzt die bevorzugten Stellen, wo die Entwicklung stattfindet. Es ist daher zu erwarten, daß hier die Gasblasen sich nicht so zahlreich bilden, als sie infolge des gleichmäßigen leitenden Seifenüberzugs an der Kathode entstehen, so daß wir nur wenige stark kapillar haftende und große Sauerstoffblasen bekommen. Das ist in der Tat der Fall. Die infolge der schlechten Benetzbarkeit hohe kapillare Anziehung zwischen der an das Gas angrenzenden Flüssigkeitsschicht und der Elektrode bewirkt ein starkes Haften und Anwachsen der Blasen.

Neumann hatte gezeigt, daß in n|1000 Kalilauge bei sehr geringer Stromdichte an der Anode die Blasen negativ geladen sind, also kapillar und elektrostatisch haften. Die Anzahl der haftenden Blasen ist jedoch verhältnismäßig nicht sehr groß. Ueberzieht man aber das Blech mit einer Fettschicht, so wird durch die geringe Benetzbarkeit die Kapillarkraft der Grenzfläche bedeutend steigen, und das Blech wird sich in kurzer Zeit dicht mit grossen haftenden Blasen bedecken. Dasselbe ist der Fall, wenn sich in der Lösung Türkischrotöl oder das Salz einer anderen höheren Fettsäure befindet. Auch hier bedeckt sofort ein glatter fettartiger Ueberzug die Anode.

Es wurden Beobachtungen gemacht mit Stromdichten von 0,7 — 130 Milliampere und mit allen bisher gebrauchten Türkischrotöllösungen. Bei allen zeigte sich das Anodenblech dicht bedeckt mit grossen haftenden Blasen. Mit zunehmender Stromdichte wurden die Bläschen etwas kleiner und zahlreicher. Das ist zu verstehen. Denn bei hoher Stromdichte kann ja der Widerstand an immer mehr Stellen des Fettüberzuges auf der Elektrode überwunden werden. Die Verminderung der Anzahl der Keime, die durch die schlecht benetzbare Oberfläche verursacht wurde, wird durch die höhere Stromdichte wieder ausgeglichen. Bei einer später erwähnten besonders hohen Stromdichte von zwei amp|cm ^{2} war die Wirkung der hohen Grenzflächenspannung sogar gänzlich aufgehoben.

Dass diese Erscheinung der dicht haftenden grossen Blasen im Wesentlichen nur der Wirkung der schlechten Benetzung und der erhöhten Grenzflächenspannung zuzuschreiben ist, selbst dann, wenn man ein Verstärken des Haftens infolge elektrostatischer Kräfte bei stark negativ geladener Gasblase berücksichtigt, ersieht man daraus, dass auch dann sofort das Blech mit großen haftenden Blasen sich bedeckt, wenn man das Anodenblech abspült und in reine Kalilauge bringt. Auch als Kathode in KOH gebracht, bilden sich zunächst grosse Blasen. Diese Blasen werden natürlich im Laufe der Elektrolyse verschwinden, indem die Fettsäureschicht von der überschüssigen Kalilauge verseift wird. Dies erfolgt an der Kathode sehr schnell, weil hier ein Abwandern der Fettsäureteilchen hinzukommt. Durch längeres Behandeln mit konz. Kalilauge oder durch Polieren mit Alkohol lässt sich der anodische Fettsäurehauch ebenfalls entfernen.

Mit zunehmender Verdünnung lässt das Haften der Blasen an der Anode gleichfalls nach, da die Dichte des Fettsäureüberzugs von der Türkischrotölkonzentration abhängt. Nach Stromunterbrechung bleiben die Blasen noch einige Sekunden haften und lösen sich dann schnell hintereinander ab.

5. Beobachtungen in reiner Kalilauge.

a) an der Anode.

Es wurde dann zunächst das Aussehen der Gasentwicklung an der Anode in reiner Kalilauge beobachtet. Die von *Neumann* gefundenen elektrostatisch haftenden Blasen in n/1000 KOH nehmen mit wachsender Stromdichte zuerst an Grösse zu, dann verschwinden sie immer mehr und machen feinen besonders an den schärfen Kanten aufsteigenden Gasstrahlen Platz. Erhöht man die Stromdichte immer weiter, so kommt man zu einem Punkt (0,02 amp/cm^2), an dem die Bläschen in der n/1000 heftig abgestoßen werden und zwar senkrecht von den Kanten des Bleches aus, ohne Rücksicht auf die Stellung der andern Elektrode. Dieses Abgestoßenwerden steht scheinbar im Widerspruch mit dem elektrischen Haften der Blasen bei sehr kleiner Stromdichte. Denn es muß hier eine außerordentliche Verdünung auftreten, und die „Gasladung" daher stark negativ werden. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse ist diese Abstoßung der Bläschen also nicht zu erklären. Eine Deutung dieses Vorganges wird jedoch möglich, wenn man die Betrachtungen *Neumanns* bei der Erklärung der Punktelektrode und Strahlspannung[1]) heranzieht, d. h. den Einfluß der angelegten Spannung auf die Art und Zahl der Ladungsträger der Doppelschicht berücksichtigt.

[1]) Coehn u. Neumann. Z. f. Physik, 20. 68, 1923.

Um in n/1000 eine Stromdichte von 0,02 amp pro qcm zu erhalten, war es nötig, eine Spannung von 440 Volt anzulegen. Da in einer verdünnten Löfung faft der gefamte Potentialabfall von der Elektrode aus auf einer fehr geringen Strecke zufammengedrängt liegt, kann durch die angelegte Spannung von 440 Volt die Stärke des an der Elektrode befindlichen äußeren Feldes das Eigenfeld der Doppelfchicht übertreffen. Man wird fich dann vorzuftellen haben, daß bei angelegter pofitiver Spannung die an der Oberfläche der Gasblafen vorhandene Doppelfchicht umgekehrt werden kann, fodaß die komplexeren pofitiven Moleküle in die äußere Schicht gelangen. Mit diefer Umlagerung der Ladungsträger des reinen Waffers wird zugleich eine Umgruppierung der pofitiven und negativen Ionen in der Doppelfchicht anzunehmen fein, die fich der Richtung des Feldes entfprechend anordnen, fo daß alfo die urfprüngliche Anordnung der Doppelfchicht (f. S. 8):

Gasraum

— — — — — Waffer negat.
+ + + + + Kationen
+ + + + + Waffer pof.
— — — — — Anionen

bei angelegter pofitiver Spannung folgendermaßen geändert wird:

Gasraum

+ + + + +
+ + + + +
— — — — —
— — — — —

Durch diefe Umlagerung infolge der Einwirkung des angelegten ftarken elektrifchen Feldes, wird fich das heftige Abftoßen der Blafen von der Anode erklären laffen, denn jetzt werden die nach außen gedrängten beiden Schichten die Bewegung der Gasblafe beftimmen, zumal die inneren Schichten durch das angelegte Feld zurückgehalten werden. Es entfpricht diefer Vorgang der zweiten Strahlfpannung bei *Neumann*, denn auch hier erfolgt die Abftoßung in Form kleiner einzeln fichtbarer Bläschen.

Bei 1 normaler und 0,1 normaler Kalilauge zeigten fich bei $0.6.10^{-3}$ amp/cm² zunächst feine perlenkettenartige Gasftrahlen Mit allmählich wachfender Stromftärke werden die Keimftellen zahlreicher; die Bläschengröße nimmt ftändig zu bis etwa 0,01 amp/cm². Auch bei noch höherer Stromdichte (0,03 amp) zeigen die Bläschen noch ein leichtes Anwachfen. Diefes rührt daher, daß die ftarke Gasentwicklung die Bläschen dicht gedrängt entftehen läßt und dadurch ein leichtes Zufammentreten mehrerer

zu größeren ermöglicht. Doch wurde infolge des heftigen Sprudelns die Beobachtung erschwert. Der Durchmesser der Sauerstoffbläschen bei 0,02 amp/cm² betrug etwa 0,3 mm, also weit größer als die feinen Bläschen des Wasserstoffs, deren Größe unter dem Mikroskop gemessen etwa 0.05—0,01 mm Durchmesser betrug. Daß bei der gleichen Stromdichte in n/100 Kalilauge die Sauerstoffbläschen sich sehr viel kleiner zeigten als in konzentrierteren Lösungen, war zunächst sehr auffällig. Ging man zu n/200 Lösung über, so war die Gasentwicklung staubartig und unterschied sich nicht mehr von der feinen kathodischen Wasserstoffentwicklung. Die außerordentlich zunehmende Feinheit der Sauerstoffbläschen mit wachsender Zahl der Keime zeigt ein Vergleich zweier Lösungen, bei denen der Unterschied ein besonders grosser ist Zu diesem Zwecke wurden in zwei flachen, in den gleichen Stromkreis eingeschalteten Glas cuvetten, 1|10 n und 1|200 n Kalilauge gegeben und zunächst bei 0,02 amp|cm² die Blasengrösse an den Anoden beobachtet. Während in der konzentrierteren Lösung die meist grösseren Bläschen die Oberfläche der Flüssigkeit durchbrechen, und nur wenige kleinere von der Oberfläche zurückgeworfen und durch die Lösung getrieben wurden, zeigte sich in n 200 Kalilauge eine äusserst feine staubartige Entwicklung des Sauerstoffs. Dieser feine Gasstaub wirbelte genau so lebhaft von der Oberfläche zurück und durchströmte nach unten die Lösung, wie die Wasserstoffbläschen, so dass ein Unterschied zwischen beiden nicht vorhanden war, und bald ein intensives Vermischen und Durcheinanderwirbeln erfolgte. Ging man jetzt auf eine sehr kleine Stromdichte $-0{,}5{\cdot}10^{-3}$ amp — herunter, so zeigte sich der Unterschied an den Anoden ebenfalls ausserordentlich deutlich. Die gleiche Gasmenge, die in der 1|10 normalen KOH in Form von nur wenigen Gasperlenschnüren aufstieg, entwickelte sich in der verdünnten Lösung als ein dichter, von unzähligen Stellen des Bleches ausgehender Nebel von ausserordentlicher Feinheit, in dem Gasstrahlen nur noch ganz undeutlich zu erkennen waren (daneben zeigten sich elektrostatisch haftende grössere Blasen), (Daß nicht zufällige Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden die Erscheinungen veranlasste, zeigte ihr Gleichbleiben beim Vertauschen der Bleche). Die Erklärung hierfür ist bereits bei der Beschreibung der entsprechenden Vorgänge an der Kathode (S. 20) gegeben. Der Grund ist wieder in der Abnahme der Leitfähigkeit zu suchen, wodurch die Stromlinien nicht mehr wie in konz. Kalilauge an wenigen bevorzugten Punkten angreifen können, sondern gezwungen werden, gradlinig auf das Blech zu treffen und so an zahllosen anderen Keimstellen des Bleches das Gas entstehen zu lassen.

b) an der Kathode.

Zur Ergänzung dieser Beobachtungen wurden noch die Unterſchiede an der Kathode weiter betrachtet, und zwar bei verſchiedenen Stromdichten und bis zu n/1000 heruntergehenden Konzentrationen. Bei einer Stromdichte von $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ feine ſtaubartige Gasentwicklung in Form von Gasſchnüren. Die Bläschen waren kleiner als die an der Anode und wurden auch mit zunehmender Stromdichte nur wenig größer. Die wenn auch nur geringe negative Ladung der Gasbläschen in konzentrierteren KOH-Löſungen verurſacht ein Kleinerwerden und ſchnelleres Loslöſen von der Kathode als von der Anode. In n/1000 KOH bei 0,02 amp cm^2 findet ſtärkere Abſtoßung der Bläschen ſtatt, entſprechend der ſtärker negativ gewordenen Gasladung. In allen dieſen Fällen iſt aber zu berückſichtigen, daß die Einwirkung des äußeren elektriſchen Feldes infolge der angelegten Spannung von 440 Volt auf die Richtung der Ladungsträger von Einfluß iſt. Durch die angelegte negative Spannung werden jetzt die poſitiven Elektrizitätsträger und zugleich die poſitiven Ionen der Doppelſchicht nach innen gehalten, während die negativen Schichten nach außen gerichtet werden, ſo daß wir jetzt folgendes Bild haben.

Gasraum

— — — — —
— — — — —
+ + + + +
+ + + + +

Denn wie *Neumann*[1]) gezeigt hat, läßt ſich die zweite Strahlwirkung ſtets an beiden Elektroden erzeugen, und zwar ſowohl in Alkali wie in Säuren.

Daß auch ſchon bei n/100 und noch ſtärker bei n/200 KOH die Größe der Bläschen kleiner iſt als in 1 n und 1/10 n KOH, wurde bereits erwähnt und gedeutet. Allerdings iſt die Verſchiedenheit bei höherer Stromdichte nicht ſo auffallend, weil die Waſſerſtoffbläschen an ſich ſchon außerordentlich fein und ſtaubartig ſind. Aber bei genauer Beobachtung des Treibens durch die Löſung iſt ſie doch deutlich zu erkennen. Dieſes Treiben war in der verdünnten Löſung etwas lebhafter als in der konzentrierten. Dagegen ſieht man recht deutlich den vorhandenen Unterſchied, wenn man eine Stromdichte von $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ amp. pro cm^2 benutzt, und die Kathoden in Löſungen von 1/10 mit 1/200 KOH vergleicht. Man findet dann ungefähr das gleiche Bild wie an der Anode bei derſelben Stromdichte: In der 1/10 normalen Löſung einzelne wenige Entwickelungsſtellen von Gas-

1) l. c. S. 28.

bläschen, in n 200 Kalilauge äußerſt feiner und dichter Gasſtaub. Auch nach Umtauſch der Elektroden zeigte ſich dasſelbe.

Eine Aufnahme in der Anordnung der Fig. 2 in n/200 KOH und bei 0,03 amp/cm² Stromdichte zu machen, war deswegen zwecklos, weil hier auch von den Anoden her das lebhafte Treiben des feinen Gasſtaubes in die Tiefe erfolgte, ſo daß infolge des verſtärkten Wirbels beider Gaſe das Verhalten des Waſſerſtoffnebels allein verwiſcht wurde.

6. Reinheit der Alkalilauge.

Bei dieſen Verſuchen wurde ſowohl „in Alkohol gereinigtes" als auch „analyſenreines" Aetzkali von *Merck* angewandt. Die Löſungen beider Sorten zeigten bei den bisher aufgeführten Verſuchen keinen erkennbaren Unterſchied. Die Verſchiedenheit der beiden Stoffe machte ſich erſt bei ſpäteren Verſuchen bemerkbar und beſtand darin, daß das in Alkohol gereinigte Aetzkali durch eine unbekannte oxydierende Subſtanz vereinigt war. Dies zeigte ſich auch dann, wenn man die Platinanoden durch Nickelbleche erſetzte. Es bildeten ſich dann während der Elektrolyſe bei geringer Stromdichte in der allerreinſten Kalilauge dünne von der Anode abfließende Schlieren von Nickelhydroxyd, während ſich das Anodenblech in der aus alkoholgereinigtem Aetzkali hergeſtellten Löſung mit einem ſchwarzen Ueberzug von Ni_2O_3 bedeckte. Die anodiſche Bildung von Nickelhydroxyd in der allerreinſten Kalilauge iſt wohl nicht auf etwa vorhandene Spuren von Cl in der Löſung zurückzuführen, ſondern wird ihre Urſache in der Unreinheit des Nickelblechs haben. Denn obgleich es ſich um gewalztes „Reinnickel" handelte, ergab nach *Neumann* eine chemiſche Analyſe 98,24% Ni; 0,67% Co; 0,505% Fe; 0,41% Cu; 0.175% Rückſtand. Aus dieſem Grunde wurde bei allen weiteren Verſuchen als Anode nur Platin benutzt.

7. Blasengröße bei sehr hoher Stromdichte.

a) In reiner Kalilauge und bei Zuſatz von Türkiſchrotöl.

Als Kathoden dienten zwei 5 mm lange in Glasröhren eingeſchmolzene Platindrähte, die ſich in zwei hintereinander geſchalteten Elektrolyſierzellen befanden und einigemale ausgetauſcht wurden, um ihre Gleichheit feſtzuſtellen. Beide Drähte tauchten unte je ein langes, oben durch einen Hahn geſchloſſenes Eudiometerrohr, das mit Flüſſigkeit angefüllt war. Auf der langen Wegſtrecke, die die Gasblaſen zurücklegen mußten, war ihre Größe und die Schnelligkeit ihres Aufeinanderfolgens ziemlich leicht zu beobachten.

Von Kalilauge wurden 1 n, n/10, n/100 und n/500 Löſungen gebraucht, und gegen dieſelben Löſungen mit entſprechend abnehmenden Türkiſchrotölgehalt verglichen (zu 1 Liter 1 n KOH

waren 5 gr Türkiſchrotöl gegeben) Die Stromdichten waren 0,8 und 2 amp/cm². In reiner Kalilauge ſtiegen nun ziemlich große Blaſen in die Höhe, während in Türkiſchrotöllöſung ſich die Gasentwicklung in Form eines außerordentlich feinen Nebels bildete. Die in Tabellle 3 (u. 4) befindlichen Zahlenangaben entſprechen annähernden Schätzungen der Durchmeſſer für die verſchiedenen Blaſen.

Tabelle 3.

Bei hoher Stromdichte an der Kathode		
in reiner Kalilauge		
Konz.	0,8 amp/cm²	2 amp/cm²
1 n	0,2 mm	1 mm
n/10	0,2 mm	1 mm
n/100	0,1 mm	0,3 mm
n/500	feine Bläschen (etwa 0,05 mm)	
in Kalilauge mit Türkiſchrotöl		
1 n	feiner Gasnebel	ſehr feiner Gasnebel
n/10	„ „	„ „ „
n/100	feiner Gasnebel, Bläschen erkennbar	feiner Gasnebel
n/500	feine Bläschen	

Es zeigt sich, dass in KOH mit Türkischrotöl bei sehr hoher Stromdichte ein äusserst feiner Gasnebel sich bildet, deſſen Bläschen mit zunehmender Verdünnung etwas grösser werden; während in reiner Kalilauge die gebildete Gasmenge bei höherer Stromdichte sich zu grösseren Blasen vereinigt. Der Grund hierfür ist wieder in der verschiedenen Oberflächenspannung der Lösungen zu suchen. Während in Kalilauge die infolge der hohen Stromdichte an der Kathode heftig entstehende Gasmenge leicht zu einer grossen Blase gesammelt aufsteigen kann, verhindert die starke Oberflächenspannungserniedrigung der Türkischrotöllösung die einzelnen entstehenden Bläschen, sich zu grösseren zu vereinigen, wie bereits oben beschrieben wurde. Denn von der Oberflächenspannung des Elektrolyten gegen das Gas hängt die Arbeit ab, die zur Bildung einer Gasblase führt, und diese ist umso kleiner, je niedriger die Oberflächenspannung, je beſſer

die Benetzbarkeit der Elektrode ist, d. h. bei kleiner Grenzflächenspannung Elektrode/Lösung. Denn wie oben erwähnt ist, wurde mit Zunahme der Benetzbarkeit die Zahl der Stellen der Gasentwicklung grösser und die Bläschen kleiner. Die sehr hohe Stromdichte wird dieses noch ausgeprägter gestalten. Man kann sich den Vorgang etwa so vorstellen, dass die entstehenden äusserst feinen Bläschen sich sofort mit einer zähen und elastischen Seifenhülle umgeben und infolge der heftigen Gasentwicklung sofort von gleichartigen verdrängt werden, ohne dass sie zu grösseren zusammentreten können. Auf die Weise entstehen die äusserst feinen Nebel, die nur ganz langsam nach oben treiben. Mit zunehmender Verdünnung wird auch der Seifengehalt geringer, so dass der Unterschied in der 1|500 norm. Lösung nicht mehr so scharf ist, wie in den konzentrierteren Lösungen.

Auch an der Anode zeigten sich die Bläschen bei höherer Stromdichte durchweg etwas grösser als an der Kathode, wie Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

Bei hoher Stromdichte an der Anode in reiner Kalilauge		
Konz.	0,8 amp|cm²	2 amp|cm²
1 n	0,4 mm	1,2 mm
0,1 n	"	"
0,01 n	0,1	0,2
0,002 n	feine Bläschen (etwa 0,05)	
in KOH mit Türkischrotöl		
1	sehr feine Bläschen	sehr feiner Nebel
0,1	" " "	" " "
0,01	feine Bläschen	sehr feine Bläschen
0,002	feine Bläschen	

Hierbei fällt folgendes auf: Bei früheren Versuchen (s. S. 27) war festgestellt, dass infolge einer die Anode überziehenden nichtleitenden Fettsäureschicht in Türkischrotöllösung wenige grosse und haftende Sauerstoffblasen sich an den Stellen bildeten, an denen die Fettschicht unterbrochen ist. Es war beobachtet worden, dass mit zunehmender Stromdichte die Grösse dieser haftenden Blasen abnahm, und mehr kleinere sich bildeten. Dies war damit erklärt, dass der Widerstand gegen die Bildung eines

Bläschens durch höhere Stromdichte überwunden werden kann, d. h die Verminderung der Zahl der Keimstellen, die durch die glatte, schlecht benetzbare Oberfläche verursacht wurde, versucht die höhere Stromdichte wieder auszugleichen, indem die Fettschicht an mehr Stellen durchbrochen werden kann. In dem zweiten Teil der Tabelle 4 sieht man dies besonders deutlich. Zwar sind die anodischen Bläschen meist etwas grösser als die an der Kathode; aber in der 1 n und 1|10 n-Lösung mit Türkischrotöl zeigt sich bei 2 amp. fast die gleiche nebelartige Gasbildung wie an der Kathode. Das bedeutet, dass jetzt die hohe Stromdichte die Verminderung der Entwicklungsstellen völlig aufgehoben hat. Wir haben infolgedessen fast das gleiche Bild wie an der Kathode. Dass die Nebelbildung an der Anode mit abnehmender Konzentration schneller zurückging als an der Kathode, hängt mit der gleichzeitigen Abnahme der Türkischrotölkonzentration zusammen, durch die die Oberflächenspannungserniedrigung Elektrolyt|Gas wieder rückgängig gemacht wurde. Es muss also eine genügend grosse Konzentration des oberflächenaktiven Seifenzusatzes zu der hohen Stromdichte hinzutreten, um die schlechte Benetzbarkeit der Elektrode leicht zu überwinden.

b) oberflächenaktive Farbstoffe.

Es wurde, um die Wirkung solcher Farbstoffe auf die Grösse der Gasblase festzustellen, eine Lösung hergestellt, die auf 1 Liter 1|10 normale KOH 0,5 gr Methylenblau enthielt, und die durch Verdünnung auf die entsprechenden niederen Konzentrationen gebracht wurde. Ferner eine zweite Lösung mit 3 gr Eosin auf 1 Liter n|10 Kalilauge. Methylenblau und Eosin sind oberflächenaktive Farbstoffe. Es fehlt aber beiden die Fähigkeit starker und anhaltender Schaumbildung wie bei den Seifen. Die bei denselben hohen Stromdichten (0,8 und 2 amp|cm^2 gefundenen Blasen zeigten sich anodisch wie kathodisch etwas kleiner als die Blasen in reiner Kalilauge. Die Oberflächenspannungserniedrigung ist also bei diesen beiden Farbstoffen schon etwas wirksam. Allerdings zeigte sich der Unterschied nur in der konzentriertesten Lösung. Bei zunehmender Verdünnung war keine Verschiedenheit in der Blasengrösse mehr festzustellen.

9. Aenderung des Gehalts an Wasserstoff im Sauerstoff durch Zusatz von Türkischrotöl und durch Veränderung der Stromdichte. Einfluß auf die Oberflächenspannung.

Die Bestimmung geschah in der Weise, dass der Sauerstoff in einem Eudiometerrohr aufgefangen wurde und durch Verbrennung mittels Funken der Wasserstoffprozentgehalt ermittelt

wurde. Zu diesem Zwecke wurde ein Eudiometerrohr benutzt, in das oben zwei Platindrähte eingeschmolzen waren, die mit einem Funkeninduktor verbunden waren. Das Rohr war am Ende mit einem Glashahn verschlossen, so daß es durch Ansaugen gefüllt werden konnte. Es zeigte sich jedoch bei den ersten Versuchen, daß bei Zusatz von Türkischrotöl ein starker und beständiger Schaum sich bildete, der ein Verbrennen und Ablesen unmöglich machte. Es mußte daher die Einrichtung so getroffen werden, daß das aufgefangene Gas von der schaumbildenden Seife gereinigt wurde. Der Versuchsapparat bestand zunächst im wesentlichen aus einem Glasgefäß, in dem sich zum Auffangen des Sauerstoffs eine Glocke befand, von der ein mit einem Hahn verschließbares Glasrohr in ein zweites Gefäß eintauchte und unter dem Eudiometerrohr endigte. Unter der Glocke war ein quadratisches glattes Platinblech als Anode, in 2 cm Entfernung davon eine gleich große Nickelkathode angebracht. Durch tiefes Hineintauchen der vor Beginn gehobenen Glocke in die Lösung wurde ein genügender Flüssigkeitsdruck erzielt, um das Gas in das Eudiometerrohr hinüber zu leiten.

Da durch das jedesmalige Wiederanbringen und Senken der Glocke und das Entfernen der Elektrode bei jedem Versuch die Apparatur immer wieder neu geordnet werden mußte, und sich dadurch Ungenauigkeiten ergaben, so wurde nach wiederholten Versuchen und Abänderungen folgende Anordnung als

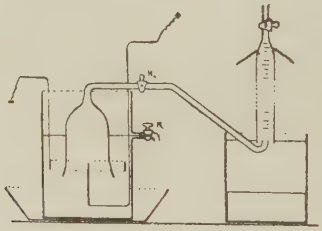


Fig. 6

die günstigste benutzt (s. Fig. 6). Als Elektrolysiergefäß diente ein feststehendes zylindrisches Glasgefäß von 6 cm Weite und 10 cm Höhe. Unter die eintauchende Glocke ragte als Anode ein rechteckiges Platinblech mit der Oberfläche 8,5 qcm. Die Stromzuführung geschah durch einen angeschweißten Platindraht in zugeschmolzenem Glasrohr. Die Anode war isoliert mit der Glocke zusammen an einem Stativ befestigt, wodurch immer dieselbe Entfernung, Eintauchtiefe usw. ermöglicht wurde. Die Kathode bestand aus einem Nickelring von gleicher Oberfläche wie das Anodenblech, der ebenfalls immer in gleicher Höhe an einem Stativ befestigt war. Durch die Ringform der Elektrode wurde

erreicht, daß der Spannungsabfall in ſehr verdünnten Löſungen nicht zu groß wurde. Füllte ſich die Glocke mit Gas, ſo ſtieg dadurch die außen befindliche Flüſſigkeitsoberfläche. Da nun die Sauerſtoffverunreinigung von dem geringen Auftriebsvermögen des feinen Waſſerſtoffſtaubes abhängt, und deſſen Treiben von der Oberfläche aus in die Tiefe erfolgt, ſo iſt einzuſehen, daß ein Steigen der Oberfläche verhindert werden mußte, um ein immer gleichmäßig ſtarkes Treiben der Bläschen zu bekommen. Dies geſchah mit Hilfe des ſeitlich 2 cm über der Kathode angebrachten Abflußrohres mit Hahn H_1, wodurch die Höhe der Flüſſigkeit konſtant blieb. Das ganze Gefäß ſtand in einer flachen Glasſchale zum Auffangen der überfließenden Flüſſigkeit. Nachdem der Elektrolyt in das Gefäß gebracht war, bei geſchloſſenem Hahn H_1, wurde die Glocke mit dem Anſatzrohr mit Hilfe einer Saugvorrichtung gefüllt, und H_2 geſchloſſen. Das Anſatzrohr tauchte in eine Wanne, deren Boden mit einem Kork gepolſtert war, um im Falle eines Rückſtoßes bei der Exploſion den Stoß zu dämpfen. In dieſem zweiten Gefäß und dem darin befindlichen Eudiometerrohr befand ſich Leitungswaſſer. Dieſes hatte den Zweck, den eintretenden Gasſchaum von der Seife zu befreien. Es bildete ſich bei dem ſtarken Kalkgehalt des Göttinger Leitungswaſſers ſogleich das unlösliche Ca-Salz des Türkiſchrotöls, wodurch das Gas frei von Schaum wurde. Vor Beginn der Elektrolyſe wurde H_1 geöffnet, und, nachdem ſich die Oberfläche eingeſtellt hatte, der Stromkreis geſchloſſen. Nach Beendigung wurde H_1 geſchloſſen, das Elektrolyſiergefäß vorſichtig bis an den oberen Rand aufgefüllt, und durch den dadurch erhaltenen Flüſſigkeitsdruck nach Oeffnung des Hahnes H_2 das Gas übergeleitet. Vor der Verbrennung durch den Funken wurde das Eudiometerrohr bis faſt auf den gepolſterten Boden der Wanne eingetaucht. Mit Hilfe von Vorſchaltwiderſtänden wurde bei den verſchiedenen Konzentrationen ſtets die gleiche Stromdichte eingeſtellt. Als Löſungen wurden 1|10 normale Kalilauge und 1|10 n KOH, der 2 gr Türkiſchrotöl pro Liter zugeſetzt waren, benutzt. Die Löſungen wurden immer gleichmäßig bis zu n|1000 verdünnt. Um zu ſehen, wie eine Vermehrung des Seifenzuſatzes die Gasverunreinigung beeinflußte, wurde noch eine dritte Löſung angeſetzt, in der zu 1 Liter n|10 Kalilauge 5 gr Türkiſchrotöl gefügt wurden. Auch dieſe wurde immer mehr verdünnt. Wie die Tabellen 5, 6 und 7 zeigen, wurde die Stromdichte von 0,012 amp|cm^2 bis auf 0,047 amp|cm^2 geſteigert.

Tabelle 5.

Prozentgehalt an Wasserstoff in reiner Kalilauge

amp/cm²	0,1 n	0,05 n	0,02 n	0,01 n	0,005 n	0,001 n	0,001 n
0,012	0,6 0,6	1,03 1,15	10,7 ; 11,6 11 ; 11,1				18 : 19,5 19
0,024	0,3 0,55	0,6	1,2 1,4	11,1 11 : 10,6	13,7 ; 13,5 14,2	15 15,1	18 : 18,2 17,5
0,035	0			1,5	1,4 1,7	13 12,9	
0,047				0,07			

Tabelle 6.

Prozentgehalt in KOH mit Türkischrotöl (2 gr auf 1 Liter n/10 KOH)

amp cm²	0,1 n	0,05 n	0,02 n	0,01 n	0,005 n	0,002 n	0,001 n
0,012	0	0	0,17	0,19	10,7 9,9	14,6	17
0,024	0	0	0	0,17 0,25	0,9 1,2	13 13,1	15
0,045			0	0,06		1,5 0,9	11,5
0,047	0		0	0,06			

Zu dieſen Ergebniſſen, die in Fig. 7 als Kurven (1 und 2) eingetragen ſind, iſt folgendes zu bemerken: Die Verbrennung mittels Funken verläuft bei kleinem Prozentgehalt Waſſerſtoff nicht quantitativ. Es würde ſich daher in Wirklichkeit der annähernd horizontal verlaufende Teil der Kurve etwas nach oben hin verſchieben. Und zwar ging aus den Verſuchen hervor, daß dies für jeden Punkt der Kurve um einen beſtimmten Betrag erfolgt. Dieſer Faktor wird bei etwa 2 % gefundenen Waſſerſtoff ſchnell kleiner werden und bei etwa 10 % gleich 0 ſein. Denn von dieſem Prozentgehalt an verlief die Verbrennung quantitativ. Dieſe untere Grenze der Verbrennung des Waſſerſtoffs kann ſchwanken und iſt, wie *Eitner* [1]) zeigte, ſehr ſtark von der Größe des Funkens abhängig. Denn während nach *Bunsen* [2]) die Exploſion des Gasgemiſches ſchon bei 5 % Waſſerſtoff erfolgte, fand *Eitner* als untere Grenze der Brennbarkeit für Waſſerſtoff 9,3 %. Auch bei den Verſuchen, bei denen 0 % gefunden wurde, iſt daher das Vorhandenſein eines ſehr geringen Gehalts an Waſſerſtoff als ſicher anzunehmen. Aus dieſen Abweichungen des gefundenen Waſſerſtoffgehaltes von dem wirklichen erklärt es ſich, daß die Kurven in Fig. 10 und den noch ſpäter folgenden einen verhältnismäßig ſcharfen Knick aufweiſen, während in Wirklichkeit der Anſtieg der Kurve nach links mehr allmählich verlaufen müßte. Dieſe Verſchiebung wurde jedoch außer acht gelaſſen, weil ſie auf das Weſentliche der Ergebniſſe und des Kurvenverlaufs keinen Einfluß hat, und es nur auf die

Tabelle 7.

	Prozentgehalt in KOH mit 5 gr Türkischrotöl auf 1 Liter n/10 KOH						
amp/cm²	0,1 n	0,05 n	0,02 n	0,01 n	0,005 n	0,002 n	0,001 n
0,012	0	0	0,06				
0,024	0	0	0	0,14 0,12	0,5 0,25	11,6 11,75	13,4 12,9

[1]) Journal f. Gasbel. u. Waſſerver. Nr. 45

[2]) „Gaſometriſche Methoden", 2. Aufl., 1877 p. 48—51.

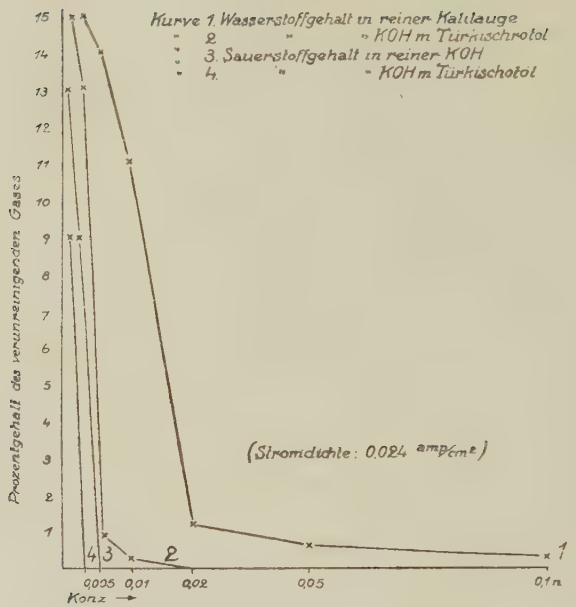


Fig. 7

relativen Werte ankam. Als Elektrolyt wurde „in Alkohol gereinigtes" Aetzkali verwandt. Später wurdeu beide Verſuchsreihen mit „allerreinſtem Aetzkali von *Merck*" wiederholt, wobei genau dieſelben Reſultate erhalten wurden.

Durch Zuſatz von Türkiſchrotöl zeigte ſich deutlich die Abnahme des Prozentgehaltes an Waſſerſtoff. Die Kurve in reiner Kalilauge erfuhr dadurch eine ſtarke Verſchiebung nach geringerem H_2-Gehalt hin. Mit wachſender Stromdichte trat in beiden Löſungen ebenfalls Abnahme des Waſſerſtoffs ein. Dies wurde ſpäter durch Verkleinerung der Kathodenoberfläche beſtätigt. In reiner Kalilauge kommt hierbei in Betracht, daß durch die lebhafte Gasentwicklung bei großer Stromdichte die dicht gedrängt entſtehenden Blaſen durch nichts gehindert werden, ſich zu größeren zu vereinigen. Bei einer auf Seite 33 angegebenen ſehr hohen Stromdichte von 2 amp|cm² hatten die Blaſen ſogar einen Durchmeſſer von 1 mm. Dies wird auch bei den vorliegenden Verſuchen der Fall ſein. Nur ließ es ſich infolge des heftigen Sprudelns nicht gut beobachten. Die Bläschen werden alſo einen größeren Auftrieb haben und leichter die Oberfläche durchbrechen können. Der ſprudelnde Wirbel, der die Bläschen in die Höhe treibt, wird mit zunehmender Lebhaftigkeit der Gasentwicklung noch heftiger werden, ſo daß auch noch ein mecha-

niſcher Antrieb hinzukommt, der die Bläschen ſchneller gegen die Oberfläche ſchleudert. In Türkischrotöllöſung hatte ſich dagegen gezeigt, daß die Waſſerſtoffbläschen mit wachſender Stromdichte immer feiner und nebelartiger wurden, ſo daß alſo der größere Auftrieb hier nicht ſehr zur Geltung kommen wird. Aber wie bei den Verſuchen auf Seite 25 gezeigt wurde, wurden die Gaswolken umſomehr zuſammengehalten, je feiner die Bläschen mit wachſender Stromdichte und bei gleichbleibendem Seifengehalt wurden. Auch wenn bei geringer KOH-Konzentration der Türkiſchrotölgehalt erhöht wurde, zeigte ſich dasſelbe. Es iſt alſo verſtändlich, wenn mit wachſender Stromdichte oder ſteigender Türkiſchrotölkonzentration der feine Gasſtaub weniger lebhaft in den Anodenbereich hinübertreiben kann. Dieſe Verbeſſerung der Reinheit des Sauerſtoffs in Kalilauge wie in Türkiſchrotöllöſung durch Erhöhung der kathodiſchen Stromdichte ſcheint auch in den *Schuckert*'ſchen Apparaten berückſichtigt worden zu ſein, denn deren Stromdichte an der Kathode iſt etwa ein Drittel kleiner als die an der Anode. Da die Stromdichte von 0,024 amp|cm² ſich als die geeignetſte für die hier zu machenden Verſuche erwies, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, wurde ſie ſpäter nur noch allein angewandt. Ferner wurden noch bei 0,024 amp Stromdichte Verſuche mit 1 n Kalilauge gemacht, der einmal 0,5 gr Türkiſchrotöl auf 250 ccm zugefügt wurden. In der reinen Löſung wurde 0,8 und 0,1 % gefunden, in der Türkiſchrotöllöſung 0 %. Weil die Unterſchiede zwiſchen 1 normaler und 1|10 normaler Löſung trotz des großen Konzentrationsunterſchiedes nur gering waren, wurde bei ſpäteren Verſuchen immer mit der n|10-Löſung begonnen.

Das Ausſehen der Gasentwicklung wurde in den Verſuchen bereits beſchrieben. Es wurde dort gezeigt, daß in reiner Kalilauge mit zunehmender Verdünnung die Blaſen kleiner wurden und lebhafter durch die Löſung trieben. Damit hängt ohne Zweifel zuſammen die ſtark zunehmende Verunreinigung des Sauerſtoffs mit Abnahme der Konzentration. Ein weiterer weſentlicher Grund für den hohen Waſſerſtoffgehalt in verdünnten Löſungen iſt in der elektriſchen Aufladung der frei durch die Löſung treibenden Gasbläschen zu ſuchen. Dieſe ſind in konzentrierter Löſung nicht geladen. Mit zunehmender Verdünnung wächſt dagegen ihre negative Aufladung (ſ. Fig. 2). Dadurch werden die Bläschen leichter von einander abgeſtoßen und erhalten eine größere Möglichkeit, in den Sauerſtoffbereich zu gelangen. In den Löſungen mit Türkiſchrotöl nähert ſich die Kurve in ſehr geringen Konzentrationen wieder der in reiner Kalilauge, da hier der Türkiſchrotölgehalt ſtark abgenommen hat.

Auch die Frage, ob die Erwärmung der Löſung eine Einwirkung auf die Größe der Gasblaſen und auf das Treiben zur Anode einen Einfluß haben würde, wurde unterſucht. Mit zunehmender Verdünnung ſtieg die Temperatur während der Elektrolyſe erheblich an und erreichte bei n|1000 KOH am Ende des Verſuches faſt 70°. *Neumann* hatte zwar gefunden, daß Temperaturen von 44—46° auf die maximale Größe der haftenden Blaſen in Kalilauge ohne Einfluß waren. Doch ſollte hier feſtgeſtellt werden, ob auch bei höheren Temperaturen ſich keine Veränderung in der Blaſengröße oder in dem Verhalten der Gasbläschen zeigte, denn es war die Möglichkeit vorhanden, daß eine durch die Erwärmung der Flüſſigkeit hervorgerufene Strömung die Bewegung des Gasſtaubes beeinfluſſen konnte, oder daß infolge der Erwärmung unmittelbar an der Elektrode in ſehr verdünnten Löſungen ein leichteres Ablöſen der Bläschen von der Kathode erfolgte. Um dieſes feſtzuſtellen, wurde zunächſt eine n|50 KOH-Löſung während der Elektrolyſe dadurch erwärmt, daß unter das Elektrolyſiergefäß ein Drahtnetz mit kleiner Flamme gebracht wurde. Mit einem Thermometer wurde die Temperatur kontrolliert, die in einem Falle bis auf 60°, in einem zweiten Verſuche bis auf 80° erhöht wurde. Trotz der deutlich ſichtbaren Wärmeſtrömung in der Flüſſigkeit ergab ſich keine Aenderung des Waſſerſtoffgehaltes. Es wurden 10,7 und 11,6% gefunden gegen 11 und 11,1% vorher. Bei weiteren Verſuchen wurde n|20 Kalilauge in der gleichen Weiſe einmal auf 60° und einmal auf 80° gebracht. Die Blaſengröße blieb dieſelbe, und auch der Waſſerſtoffgehalt veränderte ſich nicht. Ebenfalls zeigte ſich bei einem Probeverſuch in einem flachen Glastrog, in dem n|10 Kalilauge elektrolyſiert wurde, keine Aenderung der Blaſengröße an Anode und Kathode, wenn man die Elektrode dadurch erwärmte, daß man ein verlängertes Ende des Platinbleches, das über die Cuvette hinausragte, zum Glühen brachte. Ein Einfluß der Temperatur auf dieſe Vorgänge iſt alſo nicht vorhanden.

Auch der Sauerſtoffgehalt im Waſſerſtoff wurde beſtimmt. Dazu wurde der Waſſerſtoff in der Glocke aufgefangen. Als Anode wurde ſtatt des Nickelringes ein ringförmiges Platinblech von gleich großer Oberfläche benutzt. Es war zu erwarten, daß der Prozentgehalt an Sauerſtoff ein weſentlich geringerer ſein mußte, als vorher beim Waſſerſtoff. Denn der Sauerſtoff entſteht in Form viel größerer Bläschen, und erſt bei geringen Konzentrationen wird er fein und ſtaubartig. Es ergab ſich denn auch nur in den verdünnteſten Löſungen eine ſteil anſteigende Kurve. (Fig. 7, Kurve 3).

Tabelle 8.

Prozentgehalt Sauerſtoff im Waſſerſtoff in KOH bei 0,024 amp|cm

Konz.	0,1 n	0,01 n	0,005 n	0,002 n	0,001 n
Proz.	0	0	0	9,3 9,45	13

Wurde Türkiſchrotöl der Kalilauge zugeſetzt, ſo zeigte ſich auch hier der verbeſſernde Einfluß. Nur in n|1000-Löſung wurden 9 % Sauerſtoff gefunden, bei allen anderen Konzentrationen 0 % (Fig. 7, Kurve 4). In dieſem Falle iſt die Erklärung dafür leicht, denn an der Anode entſteht infolge der hohen Grenzflächenspannung an der Elektrode durch die Fettſäureſchicht der Sauerstoff in Form großer haftender Blaſen. Die kleinen treibenden Blaſen ſind hier nur noch in viel geringerer Zahl vorhanden.

Das Kleinerwerden der Blaſen an der Kathode iſt, wie aus den Verſuchen hervorgeht, alſo nicht das Maßgebende für die Reinheit des Sauerſtoffs. Denn durch Türkiſchrotölzuſatz wurden die Bläschen kleiner, und doch trat Waſſerſtoffverminderung ein. In verdünnteren Löſungen war dagegen trotz Abnahme der Bläschengröße das Umgekehrte der Fall. Der Grund für das Zuſammengehaltenwerden der Gasemulſion bei Zuſatz von Türkiſchrotöl kann alſo mit der Veränderung der Blaſengröße nichts zu tun haben.

Es fragte ſich, ob die Oberflächenspannungserniedrigung dabei eine weſentliche Rolle ſpielt. Zu dieſem Zwecke wurde die Oberflächenſpannung der reinen Kalilauge und der Türkiſchrotöllöſungen mittels eines Stalagmometers nach *J. Traube* gemeſſen. Der Waſſerwert des Stalagmometers betrug 73. Für Waſſer und für alle Konzentrationen von 1|10 normaler bis n|1000 Kalilauge wurde die gleiche Tropfenzahl gefunden. Dagegen erniedrigten die bislang gebrauchten Türkischrotöllösungen die Oberflächenspannung der Kalilauge ſehr ſtark. In der n|1000-Löſung, die nur ſehr wenig Türkiſchrotöl enthielt, und in den nächſtfolgenden Konzentrationen ſank die Oberflächenspannung ſchnell herab, während bei den konzentrierteren Löſungen der Abfall weniger ſteil verlief, wie Fig. 8 auf Seite 44 zeigt.

Es geht alſo daraus hervor, daß dieſe Oberflächenspannungserniedrigung übereinſtimmt mit der beobachteten Verkleinerung der Bläschen und Erhöhung der Benetzbarkeit der Kathode. Auch wurde ſchon geſagt, dass die Türkiſchrotöllöſung zähe Seifenhäutchen an der Oberfläche bildet. Eine Erklärung für den Zuſammenhalt der feinen Gasbläschen in Seifenlöſung iſt jedoch durch die gemachten Beobachtungen noch nicht gegeben.

Tabelle 9.

Konz.	Tropfenzahl	σ (Dynen)
0,001 n	74,5	71,5
0,002 n	75,3	70,7
0,005 n	80,3	66,3
0,01 n	88,5	60,1
0,02 n	96,3	55,1
0,05 n	115,5	46,1
0,1 n	131,5	40,4

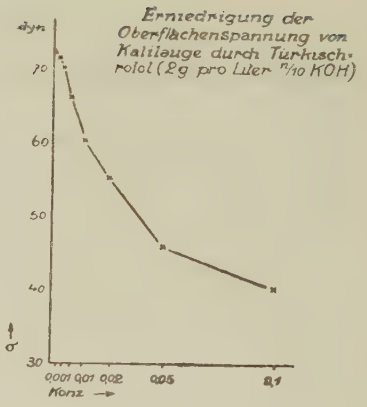


Fig. 8

9. Veränderung der Reinheit des Sauerstoffs durch Zusatz anderer oberflächenaktiver Stoffe.

a) Farbstoffe.

Bei einem vorhergehenden Versuche wurde bereits eine schwache Einwirkung oberflächenaktiver Farbstoffe auf die Blasengröße bei sehr hoher Stromdichte festgestellt. Die gleichen Farbstoffe, Methylenblau und Eosin, wurden auch jetzt angewandt; dazu noch als dritter Kongorot. Es lag nahe, auch Kristallviolett zu verwenden, bei dem eine Adsorption des gelösten Stoffes an der Oberfläche unter Bildung eines festen Häutchens eintritt. Doch war seine Anwendung nicht möglich, weil es sich um einen basischen Farbstoff handelt, und sich in Alkalilauge sofort die Farbbase ausschied. Auch Methylenblau war gegen Kalilauge empfindlich. Die Schnelligkeit der Ausflockung wuchs mit steigendem Alkali- und Farbstoffgehalt, wobei die Lösung eine mattviolette Farbe erhielt. Aus diesem Grunde sind die Versuche mit Methylenblau nicht einwandfrei.

Von diesen Stoffen ist Kongorot ein ausgesprochener Kolloidelektrolyt, d. h. es sind in Lösung des Farbsalzes Farbstoffmicellen und Farbstoffanionen vorhanden. Dies entsprach auch der Wanderungsrichtung, die in der gleichen Anordnung bestimmt wurde wie Türkischrotöl (auf S. 25). Kongorot wanderte wie Türkischrotöl zur Anode, desgleichen Eosin.

Während der Elektrolyse von Methylenblaulösung entstand ein Geruch von Senföl, der auf eine elektrochemische Veränderung des Farbstoffes schließen ließ. Um festzustellen, ob vielleicht Wasserstoff zur Reduktion verbraucht wurde, wurden die in der gleichen Zeit und bei derselben Stromdichte entwickelten Gas-

mengen aus reiner Kalilauge und der Methylenblaulöſung verglichen. Es zeigte ſich bei beiden Löſungen die gleiche Menge Waſſerſtoff.

Als Löſungen wurden benutzt 0,5 gr Methylenblau, 0,3 gr Eoſin und 1 gr Kongorot auf je 1 Liter n/10 Kalilauge. Bei höherem Zuſatz von Kongorot ſchied ſich der Farbſtoff in ſchwarzen Wolken an der Anode aus, um dann wieder in Löſung zu gehen. Als Stromdichte wurde, wie auch bei allen ſpäteren Verſuchen, 0,024 amp/cm ^{2} benutzt. Es ergab ſich nun die zunächst merkwürdige Erſcheinung, daß bei der 0,1 norm. Löſung ein hoher Anſtieg des Waſſerſtoffgehaltes ſich zeigte, der bei 0,05 n-Löſung wieder ſtark gefallen war. Es wurden deshalb noch zwei dazwiſchen liegende Konzentrationen, 0,086 und 0,06 n, unterſucht. Bei Kongorot auch noch eine Konzentration von 0,033 n. Tabelle 10 zeigt die gefundenen Werte.

Man ſieht daraus, daß ſich in konzentrierten Löſungen merkwürdige Unterſchiede zeigen, während die Werte in den verdünnteren Löſungen ungefähr mit dem Prozentgehalt in der reinen Kalilauge zuſammenfallen. Um zu ſehen, wie ſich der Waſſerſtoffgehalt mit noch höherer Alkali-Konzentration änderte, wurden Elektrolyſen mit 1 normaler Kalilauge gemacht, in der 1 gr Kongorot auf 1 Liter gelöſt wurde. Der Prozentgehalt ſtieg dadurch ein wenig an. Es wurden Werte von 11,2 und 11,5 % gefunden. Das iſt ſchon ein Beweis, daß der Alkaligehalt der Löſung für den Anſtieg des H_2-Gehaltes in konzentrierteren Löſungen von Bedeutung iſt. Und

Tabelle 10.

0.	0,1 n	0,086 n	0,06 n	0,05 n	0,033 n	0,02 n	0,01 n	0,005 n	0,002 n	0,001 n
Kongorot	10,6 10,7	1,2 1,09	0,85 1,9	1,14 1,3	1,2 1,3	1,2 1,5	11,0 11,3	14,6 13,8	15,7 15,6	18,5
Eoſin	3,0 3,0	0,7;0,6 1,1	0,4 0,2	1,5 0,87		1,5	11,5 11,8	13,1 14,3	16	
Methylenblau	12,9 11	0,3 0,7		0,3 0,4		0,6 0,5	11,1 10,4	13,8 13,6	16 15,3	

zwar beginnt dieſer Anſtieg von einer beſtimmten KOH-Konzentration an. In einem ſpäteren Abſchnitt wird gezeigt werden, daß es ſich bei dieſem merkwürdig hohen Anſtieg des Prozentgehaltes in konzentrierten Alkalilöſungen gar nicht um hinübergetriebene Waſſerſtoffbläschen handeln kann.

Die mittels Stalagmometer gefundenen Werte für die Oberflächenſpannungsveränderung zeigten, daß dieſe drei Farbſtoffe nur in geringer Menge an der Oberfläche adſorbiert wurden. Es wurden hierzu die n/10 Löſungen mit den oben erwähnten Farbſtoffkonzentrationen benutzt. Kongorot erniedrigte die Oberflächenſpannung auf 72,5, Eoſin auf 72,7 und Methylenblau auf 71,5.

b) Gummi arabicum, Dextrin und Traubenzucker.

Das angewandte Gummi war ein Handelsprodukt. Davon wurden 3 gr in 1 Liter n/10 KOH gelöſt, und dieſe Löſung durch Verdünnung auf geringere Konzentration gebracht. Es bildete ſich bei der Elektrolyſe ein äußerſt zäher und dauerhafter Schaum, ſo daß man ein ähnliches Verhalten wie in Seifenlöſung erwarten konnte. Allein ſchon äußerlich zeigte ſich, daß die Waſſerſtoffbläschen etwas größer waren als die Bläschen in Türkischrotöl. Auch fehlte ein deutliches Zuſammengehaltenwerden der Gaswölkchen. Eine Verbeſſerung des Waſſerſtoffgehaltes wurde auch nicht gefunden. Die erhaltenen Werte entſprachen genau der für reine Kalilauge gefundenen Kurve. Die n/10 KOH-Löſung mit 3 gr Gummi erniedrigte die Oberflächenſpannung auf 70,8 dynen.

Das Dextrin, gleichfalls ein Handelsprodukt, deſſen Wirkung unterſucht wurde, ließ ebenfalls eine Verminderung des Waſſerſtoffgehalts erwarten. Denn Dextrin iſt ein kapillaraktiver Stoff und zeigt in Löſung geringe Schaumbildung. Es wurden davon ebenfalls 3 gr auf 1 Liter n/10 KOH gefügt. Dieſe Dextrinkonzentration genügte indeſſen nicht, die Oberflächenſpannung ſichtbar herabzuſetzen. Denn die Tropfenzahl des Stalagmometers war die gleiche wie in reiner Kalilauge. Vielleicht iſt dies auch darauf zurückzuführen, daß es ſich um eine bräunliche, ſtark abgebaute Dextrinſorte handelte. Auch die gefundenen Waſſerſtoffwerte hatten einen ähnlichen Verlauf wie in KOH. Nur zeigte ſich auch hier bei der konzentrierteſten Löſung ein Anſteigen des Waſſerſtoffgehaltes. Und zwar waren es in 1/10 n 1 % (Mittelwert), in 1/12 n 0,6 %, in 1/15 n 0,4 %, und von 1/20 n an (0,6 %) war der Verlauf wieder der gleiche wie in reiner Kalilauge.

Auch mit Traubenzucker (rein) wurden dieſe Verſuche durchgeführt, obwohl dieſer Stoff eigentlich nicht zu den kapillaraktiven Subſtanzen gehört. Die gelöſte Menge Zucker auf 1 Liter n/10 Kalilauge betrug 5 gr. Es ergab ſich kein Unterſchied in

der Blasengröße, und auch die Werte für den Wasserstoffgehalt boten kein neues Moment. Der gefundene Prozentgehalt war bei allen Konzentrationen der gleiche wie in Dextrinlösung. Ein Zusammengehaltenwerden der Wasserstoffgasemulsion war bei den vorgenannten Stoffen nicht vorhanden. Während bei den Ergebnissen der bisherigen Versuche keine Andeutung darüber zu finden war, welches wohl die wesentliche Ursache für die Abnahme des Wasserstoffgehaltes sei, zeigte sich im Gegenteil bei den bislang gebrauchten Stoffen eine große Abweichung von dem Verhalten des Türkischrotöls. Vor allen Dingen war auffallend, daß in den konzentrierten Lösungen ein plötzlicher Anstieg des Wasserstoffgehaltes vorhanden war, der dann schnell wieder abfiel. Es handelt sich also dabei um Stoffe, die ungeeignet sind, einen ähnlichen Effekt wie die Seifenlösungen hervorzurufen. Vielmehr tritt hier eine Erscheinung hinzu, die das Resultat nur noch verschlechtert und ins Gegenteil umkehrt.

c) Kasein und Gelatine.

Es lag nun nahe, nach kolloiden Stoffen zu suchen, die nicht nur in der Erniedrigung der Oberflächenspannung den Seifenlösungen ähnlich sind, sondern die auch noch die Fähigkeit besitzen, wie die Seifen zähe und elastische Häutchen an der Oberfläche zu bilden. Als solche sind Kasein und Gelatine bekannt. Das angewandte Kasein war ein gewöhnliches Handelsprodukt. Daß die Kaseine des Handels die Oberflächenspannung des Wassers deutlich herabsetzen, während besonders gereinigtes Kasein dies nur wenig tut, hatte *Berczeller*[1]) beobachtet. Man kann also sagen, daß nicht lediglich die Micellen des Kaseins die Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorrufen; sondern der wesentliche Anteil der Erniedrigung rührt von stark kapillaraktiven Stoffen her, die in dem Kasein als Verunreinigung enthalten sind.

Die Kaseinkörner wurden pulverisiert, und 4 gr der Substanz mit 500 ccm einer 0,2 n Kalilauge solange geschüttelt, bis eine etwas getrübte Lösung entstanden war. Diese Trübung der Lösung mochte von der Anwesenheit einer fein verteilten festen Phase herrühren. Es wurden dann Lösungen mit den gleichen KOH-Konzentrationen wie früher hergestellt. Bei der Elektrolyse zeigte sich die Bildung eines starken und haltbaren Schaumes, ähnlich der Türkischrotöllösung. Unmittelbar nach Schließen des Stromes sank die Stromstärke etwas herab, so daß eine höhere Spannung angelegt werden mußte, um die gleiche Stromdichte zu erzielen.

An der Kathode war völlig das gleiche Bild wie in Seifenlösung. Auch die Gründe, die zur Bildung der sehr feinen

[1]) Biochem. Zeitschr. 53, 232)1913)

Bläschen und zum Zuſammenhalt der Gasemulſion führen, ſind hier die gleichen. Anders dagegen ist das Aussehen der Bläschen an der Anode. Hier haften ſie lange, ſind aber ſehr klein. Zur Anode wandern Kaſeinionen und negativ geladene Micellen. Durch die ſich entladenden und quellbaren Kaſeinteilchen wird das Blech mit einem Ueberzug bedeckt. Dieſer Ueberzug vermindert die Benetzbarkeit der Elektrode, und damit wächst die Grenzflächenſpannung. Aus demſelben Grunde, wie auf Seite 27 für die Fettſäureſchicht beſchrieben, wird alſo der Widerſtand gegen die Bildung eines Gasbläschens wachſen. Um dieſe Eigenſchaft der Anode zu überwinden, mußte alſo, wie ſchon erwähnt, eine höhere Spannung angelegt werden. Infolge der ſteigenden Grenzflächenſpannung mußte ein Haften der Blaſen erfolgen. Die Form der Kaſeinabſcheidung an der Anode erfolgte jedoch nicht als glatte Schicht, wie die Fettſäurehaut in Türkiſchrotöllung, ſondern es bildete ſich ein dicker ſchwammiger Ueberzug, der ſich, wie auch der Gelatineüberzug an der Anode, nach Herausnehmen der Elektrode abſtreichen ließ. Es hat den Anſchein, als ob die Bläschen durch die ſich abſcheidende gallertige Hülle gehindert werden, zu großen Blaſen anzuwachſen. Sie bleiben infolgedeſſen ſehr klein und bilden mit den ausgeflockten Kaſeinmicellen zähe und feſt zuſammenhängende Häute, ſo daß man beobachten kann, wie die Gasbläschen ſich zu kleinen weißen Ballen vereinigt ablöſen, die faſt das Ausſehen eines feſten Schaumes haben.

Tabelle 11.

Prozentgehalt Waſſerſtoff in KOH mit Kaſeinzuſatz.								
Konz. %	0,1 n	0,05 n	0,02 n	0,01 n	0,005 n	0,002 n	0,001
0	0	0,06	0,3; 0,2	0,3	0,9	1,1	13,3	13,9	16

Betrachtet man nun den bei den verſchiedenen Konzentrationen gefundenen Waſſerſtoffgehalt (Tabelle 11), ſo tritt die Aehnlichkeit mit dem bei Türkiſchrotöl gefundenen deutlich hervor. Auch hier iſt eine ſtarke Verbeſſerung der Reinheit des Sauerſtoffs erfolgt, allerdings nicht ganz ſo ſtark wie in der Seifenlöſung.

Ein ähnliches Ergebnis hatte ein Zuſatz von 2 gr Gelatine zur n/10-Kalilauge. Gelatine iſt ein ausgeſprochen amphoterer Stoff, d. h. die Micellen können durch die H- oder OH-Konzentration der Löſung auf- oder umgeladen werden. In Kalilauge ſind demnach negativ geladene zur Anode wandernde Micellen anzunehmen. Dadurch iſt zu er-

warten, daß sich die elektrolytische Gasentwicklung in Gelatinelösung analog der in Kaseinsalzlösung verhalten wird. Das ist auch in der Tat der Fall. In der Lösung zeigte sich wieder ein, allerdings weniger deutliches, Zusammengehaltenwerden des feinen Wasserstoffnebels. Auch an der Anode verursachen die hinzuwandernden Gelatinemicellen das gleiche Bild wie beim Kasein: Kleine in Form eines gallertartigen Schaumes haftende Bläschen die in festen Ballen aufsteigen. Tabelle 12 zeigt die Werte für den gefundenen Wasserstoffgehalt.

Die Verbesserung des Wasserstoffgehaltes ist bei Gelatine also noch etwas weniger ausgeprägt als beim Kasein. Bei diesen Versuchen mit Gelatinezusatz wurde besonders in den konzentrierteren Lösungen eine merkwürdige Beobachtung gemacht. Der zähe Gelatineschaum, der sich auf der Oberfläche der Lösung immer mehr anhäufte, sackte nach einer bestimmten Dauer der Elektrolyse plötzlich innerhalb weniger Sekunden um etwa $^2/_3$ seines Volumens zusammen, und zwar trat dies kurz hintereinander sowohl unter der Anodenglocke wie an der Kathode ein. Das gleiche plötzliche Zusammensacken geschah, wenn man nach Stromunterbrechung mit einem Glasstab durch den Schaum an der Kathode fuhr. Eine Erklärung für dies selbsttätige Zusammenfallen des Schaumes ist nicht leicht zu finden. Man kann vielleicht eine Vergrößerung der Oberflächenspannung annehmen, die entweder dadurch erfolgt, daß durch Druck oder Durchstoßung der Gelatinehäutchen ein lebhaftes Platzen der Blasenlamellen eintritt, das sich fortpflanzt, bis wieder ein Gleichgewicht eingetreten ist, oder dadurch, dass mit zunehmendem Druck die Lamellen dünner werden, wodurch der Dampfdruck erhöht wird. Denn ein Schaum ist immer sehr labil, und es ist weiter zu bedenken, dass die amorphen Gelatineteilchen von gewissen Spannungen beherrscht werden, über deren Wirkung man sich allerdings kein genaues Bild machen kann.

Die Oberflächenspannung der n/10 KOH-Lösung mit Kasein betrug 59 dyn, während die der Gelatinelösung 67,4 betrug. Es handelt sich hier also um 2 Stoffe, die

Tabelle 12.

Konz. %	Prozentgehalt Wasserstoff in KOH mit Gelatinezusatz.						
	0,1 n	0,05 n	0,02 n	0,01 n	0,005 n	0,002	0,001
0	0	0	0,2 0,3	0,5 0,6	10,5 10,7	14,6 14,2	17,2

in ihrer Wirkung als kapillaraktive Substanzen dem Türkischrotöl schon sehr nahe kommen.

d) Amylalkohol und Glycerin.

Glycerin und Amylalkohol sind oberflächenaktive Alkohole; es war von Interesse festzustellen, wie ein Zusatz dieser Stoffe auf den Wasserstoffgehalt einwirken würde. Zu 250 ccm n|10 KOH wurden 15 Tropfen Amylalkohol gegeben. Hierbei zeigte sich schon bei den ersten beiden Konzentrationen, dass dieser keine verbessernde Wirkung hat. Es wurde beobachtet, dass an der Anode geringe Schaumbildung auftrat, und die Sauerstoffbläschen kleiner waren als in reiner Kalilauge. Die Wasserstoffprozente waren in 1|10 n-Lösung 2,7 und 2,5 %, in 1|20 n 0,7 und 0,8 %. Also wieder ein Anstieg in den Lösungen von höherer Konzentration und ein Abfall bei n|20.

Auch bei Glycerinzusatz zur Kalilauge zeigte sich das schon wiederholt bemerkte Anwachsen des Wasserstoffgehaltes in konzentrierter Lösung. Mit steigendem Glyceringehalt stieg auch die gefundene Menge Wasserstoff. In Fig. 9 bezeichnet die Kurve 1 die gefundenen Werte für eine Lösung, in der 2 gr Glycerin auf 1 Liter n|10-Kalilauge enthalten waren, und die so verdünnt wurde, dass mit Verringerung der Alkalikonzentration auch der Glyceringehalt gleichmässig abnahm. Kurve 2 gibt den Wasserstoffgehalt an für Kalilauge mit immer gleichbleibendem Glyceringehalt. Und zwar wurden zu 250 ccm jeder Konzentration 0,3 gr Glycerin gegeben. Man sieht daraus, dass die Kurve, in der der Glyceringehalt immer mehr abnimmt, sich schneller der KOH-Kurve nähert als die mit gleichbleibender Glycerinkonzentration. Auch bei noch höheren Glycerinzusätzen war der Verlauf der Kurven ein ganz entsprechender. Daraus folgt, dass sowohl die Menge des zugesetzten Stoffes als auch

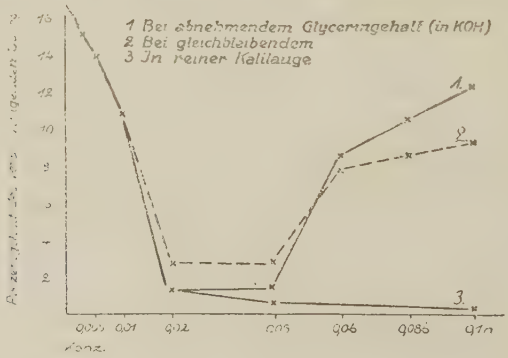


Fig. 9.

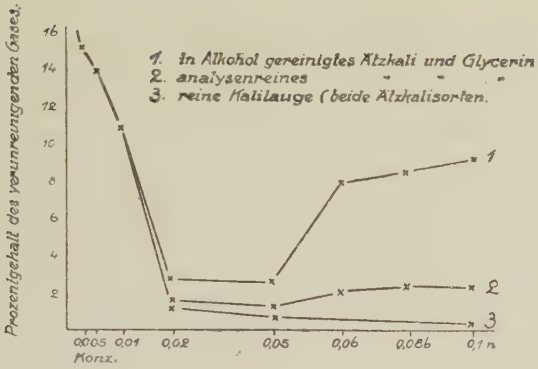


Fig. 10.

die Alkalikonzentration für den in konzentrierten Lösungen gefundenen Anstieg des Wasserstoffgehaltes von Bedeutung ist.

Zu den bisherigen Versuchen war in Alkohol gereinigtes Aetzkali benutzt worden. Es war bereits bemerkt, dass sowohl die Grösse der Blasen wie auch der Prozentgehalt Wasserstoff in Kalilauge und Türkischrotöllösung völlig dieselben waren, wenn man an Stelle des in Alkohol gereinigten Kaliumhydroxyds das analysenreine von *Merck* gebrauchte. Ein sehr grosser Unterschied zwischen beiden Aetzkalisorten zeigte sich dagegen beim Glycerinzusatz. Fig. 10 zeigt die gefundenen Wasserstoffwerte in allerreinster Kalilauge und in der in Alkohol gereinigten als Kurven eingetragen.) Die zugesetzte Glycerinmenge war in beiden die gleiche (in allen Konzentrationen 0,3 gr auf 250 ccm einer jeden Lösung. Man sieht daraus, dass der Wasserstoffgehalt in der weniger reinen Kalilauge ein bedeutend höherer ist als in der analysenreinen. Um festzustellen, ob das gleiche Ergebnis auch bei den Farbstoffen eintrat, die in konzentrierten Lösungen gleichfalls einen hohen Wasserstoffgehalt zeigten, wurde eine n/10-Kalilauge aus allerreinstem Aetzkali hergestellt, die 1 gr Kongorot pro Liter enthielt. Es wurden jetzt in der n/10-Lösung 1,2 % Wasserstoff gefunden, während es früher 10,6 % gewesen waren. Es ist also anzunehmen, dass ein in der alkoholgereinigten Aetzkalilösung befindliches Oxydationsmittel, von dem schon auf Seite 32 die Rede war, einen bestimmten Einfluss ausüben muss. Bedenkt man nun, dass bei allen Stoffen, die in konzentrierten Lösungen diesen Wasserstoffanstieg zeigen, abgesehen von der Schaumbildung kein Unterschied in dem Verhalten der Wasserstoffbläschen zu sehen war, und dass auch eine deutliche Veränderung der Blasengrösse an der Kathode bei diesen Stoffen nicht wahrgenommen werden konnte, so erscheint es völlig unmöglich, dass diese grosse Ver-

unreinigung des Sauerstoffs nur von hinübergetriebenem Wasserstoffgas herrühren könnte. Man würde auch keine Erklärung dafür haben, weshalb bei höherer Alkalikonzentration dieses Hinübertreiben so gewaltig zunehmen sollte.

Es bleibt also nur übrig, daß wir es hier mit einer teilweisen Zersetzung des organischen Stoffes durch elektrolytische Oxydation zu tun haben. Schon äußerlich zeigt sich dies z. B. beim Amylalkohol durch Kleinerwerden der anodischen Bläschen in konzentrierter Lösung. Auch beim Methylenblau hatte sich bereits die Einwirkung der Elektrolyse durch den entstehenden Senfölgeruch bemerkbar gemacht. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß bei der elektrolytischen Oxydation organischer Verbindungen in alkalischer Lösung an glatten Platinblechen neben Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen auch selbst Wasserstoff an der Anode entstehen kann. Ich lasse die betreffenden Stellen aus *Förster* [1]) im Wortlaut folgen: *Förster* erwähnt das eigenartige Verhalten von Aldehyden, in alkalischer Lösung an der Anode Wasserstoff zu bilden, und schreibt dann: „Auch primäre Alkohole zeigen in stark alkalischer Lösung bei der elektrolytischen Oxydation, und zwar an einer glatten Platinanode und bei gewöhnlicher Temperatur ein ähnliches Verhalten.“ [2]). So gab z. B. Methylalkohol mit konzentrierter Natronlauge vermischt an der Anode Wasserstoff. Bei Aethylalkohol fand man bei gleichen Bedingungen ein Gemisch von Wasserstoff und Methan. Mit zunehmender Alkalität nahm die Ausbeute zu: es fand sich daneben noch Aethan ein. „Höhere einwertige Alkohole geben, da sie in wässriger Natronlauge nur wenig löslich sind, anodisch nur kleine Wasserstoffmengen.“ Beim Amylalkohol z. B. wird man also neben der Bildung der bisher erwähnten Gase ein Hinzutreten höherer Kohlenwasserstoffe anzunehmen haben. „Mehrwertige Alkohole dagegen, die im Wasser leicht löslich sind, wie Glykol, Glycerin, Mannit, geben bei genügend hoher Alkalität anodisch reichlich Wasserstoff; bei ungenügender Alkalität entsteht daneben auch Kohlenoxyd.“ Somit erklärt sich der plötzliche Anstieg der Verunreinigung des Sauerstoffs bei höherem Alkaligehalt. Auch der Einfluß des Elektrodenmaterials und der Beschaffenheit der Oberfläche der Anode ist für elektrolytische Oxydation von erheblicher Bedeutung. Das zeigte sich bei der Verwendung einer glatten Platinanode, die erst die Bedingung für die anodische Bildung von Wasserstoff war. Da auch bei allen in dieser Arbeit erwähnten Versuchen

---

[1]) Elektrochemie wässriger Lösungen, 4. Aufl., Leipzig 1923, S. 878.

[2]) Müller, Zeitschr. Elektrochemie 27, 54 (1921); O. Hauffe, Diss. Dresden 1921.

nur glatte Platinbleche als Anoden benutzt wurden, so ist das wieder eine Erklärung für den hier gleichfalls auftretenden Effekt. Man muß ferner berücksichtigen, daß der an glatten Platinblechen entstehende Elektrolytsauerstoff organische Verbindungen leicht unter CO_2-Bildung verbrennen kann, d. h. in den meisten Fällen verläuft die elektrolytische Oxydation organischer Stoffe im Gegensatz zur Reduktion sehr verwickelt; neben Kohlendioxydbildung Entstehung verschiedenartiger brennbarer Stoffe. Da bei der elektrolytischen Oxydation nicht nur die Endgruppen, sondern oft alle Teile der Moleküle organischer Verbindungen der Oxydation unterliegen, fehlt noch ein klarer Einblick in die Vorgänge, die sich bei der anodischen Oxydation an den meisten organischen Stoffen vollziehen. Daß auch bei den komplizierteren Verbindungen neben CO_2 brennbare Kohlenwasserstoffe, und vielleicht auch Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehen, ist nach den gefundenen Ergebnissen außer Zweifel. Welcher Art und von welcher Zusammensetzung diese Gase sind, wird aber bei den verschiedenen Stoffen auch recht verschieden sein und umso verwickelter, je komplizierter die Verbindung ist. Ueber die Art und Mengen dieser Nebenprodukte der Oxydation, zumal an Platin und in alkalischer Lösung, fehlt es noch weitgehend an Beobachtungen. Als Ergebnis dieser Versuche kann festgestellt werden, daß von den angewandten organischen Stoffen nur Kasein, Gelatine und Gummi arabicum sich in ihrem Verhalten zur Reinheit des Sauerstoffgases mit Türkischrotöl vergleichen lassen. Alle anderen Stoffe, Farbstoffe, Dextrin, Zucker und Alkohole bilden infolge elektrolytischer Oxydation in alkalischer Lösung an der Anode verbrennbare Nebenprodukte, sodaß sie für den hier geforderten Zweck nicht brauchbar sind. Die gefundenen Wasserstoffmengen sind in diesen Fällen also gar nicht Verunreinigungen durch hinübergetriebenen Gasstaub, sondern es sind Werte, die noch eine Umrechnung auf die verschiedenen Bestandteile an brennbaren Gasen erfahren müßten, um die durch die elektrolytische Oxydation entstehende Sauerstoffverunreinigung quantitativ wiederzugeben.

Nach diesen Ueberlegungen wird auch klar, daß die Wirkung des bereits erwähnten Fremdstoffes, der sich in dem in Alkohol gereinigten Aetzkali befindet, in einer Beschleunigung und Verstärkung der elektrolytischen Oxydation besteht. Dadurch kommt der große Unterschied zwischen den Kurven 1 u. 2 der Fig. 10 zustande, und ferner die Verminderung des Wasserstoffgehaltes in Kongorotlösung von 10,6 auf 1,2 %, wenn man an Stelle des in Alkohol gereinigten Aetzkalis analysenreines verwandte. Daß es sich bei diesem Fremdstoff um ein Oxydationsmittel handelt, ging schon daraus hervor, daß ein anodisches Nickelblech sich mit einer schwarzen Schicht von Ni_2O_3 überzog,

während beim Fehlen dieſer Verunreinigung in analyſenreiner Kalilauge ſich nur eine dünne Trübung von Nickelhydroxyd bildete. Ueber den Einfluß ſolcher im Elektrolyten vorhandener Fremdſtoffe auf den Verlauf des Oxydationsvorganges ſchreibt *Förſter*: [1]) „Die vielfach träge Wirkung des Elektrolytſauerſtoffs, z. B. auf organiſche Verbindungen, kann ſehr beſchleunigt werden, wenn gewiſſe, leicht durch Elektrolyſe regenerierbare Sauerſtoffüberträger im Elektrolyten ſind. Als ſolche können Ionen dienen, welche unter Ladungsänderung anodiſch oxydiert werden." Als ein ſehr wirkſames Mittel, das geeignet iſt, eine ſchnelle Oxydation mancher ſonſt nur träge oxydierbarer organiſcher Verbindungen herbeizuführen, gibt *Förſter* z. B. Ceriſulfat an. Bei ſeiner oxydierenden Tätigkeit geht dieſes Salz in Ceroſulfat über, das mit großer Geſchwindigkeit elektrolytiſch wieder zu Ceriſalz oxydiert wird. Eine geringe Menge eines ſolchen Stoffes kann alſo die Oxydation beliebig großer Mengen eines andern Stoffes katalytiſch beſchleunigen. Man kann damit jedoch nicht für alle Fälle auch die Richtung der Oxydation vorher beſtimmen, ſondern es iſt ſehr wohl möglich, daß man durch eine beſchleunigte und verſtärkte Oxydation zu anderen Oxydations- und Nebenprodukten kommt, als bei einem ſchwächeren Oxydationsprozeß. Wie der hier vorliegende Fremdſtoff beſchaffen war, ließ ſich nicht feſtſtellen. Weitere Unterſuchungen ſind darüber noch im Gange.

10. Einwirkung der Stoffe in der homologen Fettsäurereihe auf die Reinheit des Sauerstoffs.

Außer Türkischrotöl werden als Stoffe mit der gleichen Wirkung Oxyfettsäuren und Harzseifen verwendet. Da es sich auch hier wieder um Seifen handelt, so war es naheliegend, mit den eigentlichen Seifen die gleichen Versuche anzustellen. Wenn man bei einer niederen Fettsäure beginnend in der homologen Reihe nach oben geht, so wächst allmählich der Seifencharakter der fettsauren Salze. Die Beantwortung folgender Fragen war also von Interesse: a) Bei welchen Stoffen der homologen Reihe nähert sich das Verhalten zuerst deutlich dem von Türkischrotöl? b) zeigt sich in den Werten der einzelnen Stoffe die *Traube*'sche Regel und c) läuft die Oberflächenspannungserniedrigung mit der gefundenen Reinheit des Sauerstoffgases parallel? d) welche dieser Seifen kann in ihrer Wirkung Türkischrotöl am besten ersetzen?

Von jeder der unten stehenden 7 Fettsäuren wurden 0,004 Mol in einem Liter n/10 Kalilauge gelöst. In der Tabelle 13

[1]) l. c, (S. 817).

sind die Bruttoformeln und die angewandten Mengen auf 1 Liter 0,1 n Kalilauge eingetragen.

Tabelle 13.

Säure	Formel	gr
Kapronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	0,464
Kaprylsäure	$C_8 H_{14} O_2$	0,376
Laurinsäure	$C_{12} H_{24} O_2$	0.8
Myristinsäure	$C_{14} H_{28} O_2$	0.912
Palmitinsäure	$C_{16} H_{32} O_2$	1,024
Stearinsäure	$C_{18} H_{36} O_2$	1,136
Arachinsäure	$C_{20} H_{40} O_2$	1,248

Es wurden nur reine Stoffe benutzt. Die flüssige Kapronsäure löste sich schon durch kräftiges Schütteln in Kalilauge. Mit zunehmendem Molekulargewicht, besonders von der festen Laurinsäure an, wurde die Löslichkeit schlechter. Um die Stearinsäure zu lösen, war schon ein langes Erhitzen erforderlich, und noch viel schlechter ging Arachinsäure in Lösung.

Um die gefundenen Werte mit Türkischrotöl vergleichen zu können, wurde auch von diesem Stoffe eine Lösung mit 0,004 Mol, gleich 1,47 gr. Türkischrotöl pro Liter n/10 KOH hergestellt, und eine neue Bestimmungsreihe des Wasserstoffgehaltes im Sauerstoff durchgeführt. Es zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede von den in Tabelle 6 eingetragenen Werten.

Bevor man die Ergebnisse der Tabelle 15 betrachtet, ist noch ein Wort über die Wirkung der elektrolytischen Oxydation auf die Fettsäuren zu sagen. Dass auch die höheren Fettsäuren eine anodische Verbrennung erfahren, steht ausser Zweifel. Die Einwirkung der Elektrolyse auf die Reihe der Säuren von Ameisensäure bis Kaprylsäure ist eingehend untersucht, besonders um-

fassend von *Petersen*[1]). Auch bei diesen tritt zum Teil Oxydation ein, und zwar bilden sich dabei CO_2 und Kohlenwasserstoffe. Auch die höher molekularen Verbindungen unterliegen dieser Verbrennung, wie z. B. *Ruhland*[2]) von Oelsäure festgestellt hat. Bei allen diesen Versuchen handelte es sich jedoch um Oxydation konzentrierter Salzlösungen, während es sich bei den folgenden Versuchen um verdünnte Lösungen in überschüssigem Alkali handelte. Man kann hierbei also nicht ohne weiteres dieselben Zersetzungsprodukte, Reaktionsgeschwindigkeiten und Mengenverhältnisse annehmen. Doch sei auf folgende Uebereinstimmung hingewiesen. Bei der elektrolytischen Oxydation von kapronsaurem Kalium fand *Petersen*[3]) einen großen Teil der gebildeten leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe in dem aufgefangenen Gase. Hiermit stimmt überein, daß die Elektrolyse der Kapronsäure in Kalilauge (Tabelle 15) in der n/10 Lösung einen Anstieg des Wasserstoffgehaltes zeigt, bei sonst völlig gleichem Verlauf wie in reiner Kalilauge. Dieser Anstieg kann entsprechend dem vorher gesagten, vor allen nach den beim Glycerinzusatz gefundenen Ergebnissen, nur von der anodischen Bildung geringer Mengen brennbaren Gases herrühren. Die Oxydation des Türkischrotöls und der übrigen hohen Fettsäuren verläuft aber bei den angewandten geringen Mengen in Kalilauge so langsam und geringfügig, daß sie nicht wahrzunehmen ist. Auch scheint die Veränderung der Elektrodenoberfläche durch die darauf abgeschiedene Fettsäureschicht, wie weiter unten noch näher ausgeführt wird, eine Hemmung der anodischen Bildung brennbarer Gase hervorzurufen. Die in reiner n/10 Kalilauge entwickelte Sauerstoffmenge ist praktisch die gleiche, wie die in derselben Lösung mit Türkischrotölzusatz aufgefangene.

Mit steigendem Molekulargewicht nahm, wie bereits erwähnt, die Löslichkeit in Kalilauge sehr stark ab. Wenn man die Lösungen erhitzte, wurden sie völlig klar. Beim Abkühlen bildete sich jedoch die auch schon beim Türkischrotöl erwähnte Abscheidung der festen Phase, und zwar blieben Kapronsäure- und Kaprylsäurelösung klar, während bei der Laurinsäure eine schwache Trübung auftrat, ein Zeichen, daß sich hier das Auftreten von Kolloidteilchen bemerkbar machte. Bei dieser Säure begann auch die Bildung einer sehr fein verteilten festen Phase. Die Lösung zeigte etwa die gleiche Trübung wie beim Türkischrotöl. Auch bei der Myristinsäure war noch keine große Zunahme der Ausscheidung vorhanden. Bei den echten Seifen dagegen trat die Bildung der festen Phase nach Abkühlung der Lösung so stark ein, daß man es mit einer vollkommen trüben und dickflüssigen

[1]) Z. f. phys. Ch. 33, 99, 295, 689 (1900).
[3]) Z. f. Elektrochemie 4, 120 (1897).
[2]) Z. f. phys. Ch. 33, 317 (1900).

Lösung zu tun hatte. Bei der Palmitinsäure übertraf die Zähigkeit der Flüssigkeit um das 7 fache die der reinen Kalilauge und der Türkischrotöllösung. Noch stärker war dies bei der Stearinsäure und Arachinsäure der Fall.

Bei welcher Anzahl Kohlenstoffatome der Charakter der Seifenlösungen sich bei den fettsauren Salzen der homologen Reihe bemerkbar macht, war für die Leitfähigkeit bereits erwähnt.

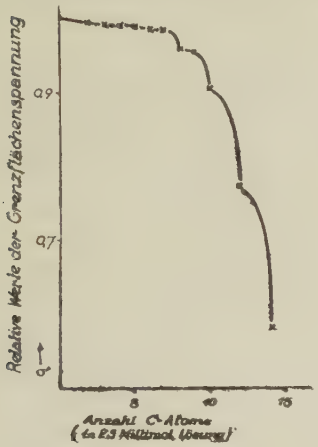


Fig. 11.

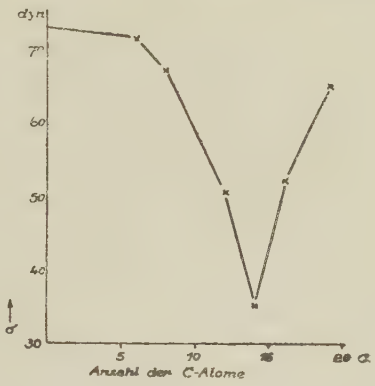


Fig. 12.

Von der Laurinsäure an trat Bildung von Seifenmicellen auf. *Donnan* [2]) hatte die Grenzflächenspannung von Seifenlösungen gemessen, jedoch nicht gegen Luft, sondern gegen einen flüssigen Kohlenwasserstoff, und hatte gefunden, daß erst von dem kaprylsauren Natrium an sich eine ausgesprochene Oberflächenaktivität bemerkbar macht. Denn von den niederen Fettsäuren erniedrigen nur die reinen Säuren die Oberflächenspannung, nicht aber deren Salze. Wie Fig. 11 zeigt, entspricht der Verlauf der Kurve der *Traube*'schen Regel. Es war die Frage, ob diese Ergebnisse mit den folgenden Versuchen übereinstimmten.

Zieht man in Figur 5, etwa bei $\sigma = 65$ dynen, eine Parallele zur Abscisse, so folgt aus der Entfernung zwischen den Schnittpunkten der vier getroffene σ c-Kurven, daß man, um von jedem höheren Stoff der homologen Reihe die gleiche Oberflächenspannungserniedrigung zu erhalten, nur eine etwa dreimal kleinere Konzentration des betreffenden Stoffes als von dem vorhergehenden braucht. Daß diese Regelmäßigkeit in dem Falle der hier angewandten Seifenlösungen nicht zu erwarten ist, folgt aus

[1]) Mc. Bain, l. c. (S. 26).
[2]) Zeitschrift. f. phys. Chem. 31, 42 (1899).

der Tatsache, daß es sich bei den höheren festen Fettsäuren in überschüssiger Alkalilösung gar nicht mehr um vollkommen gelöste Stoffe handelt, sondern es tritt eine suspendiert in der Lösung schwebende zweite Phase auf, die von Palmitinsäure an so stark wird, daß man eine beträchtliche, mit steigendem Molekulargewicht noch zunehnehmende, Verringerung des gelösten Anteils anzunehmen hat, was eine Rückwärtsbewegung des σ-Wertes zufolge haben muß.

Tabelle 14.

Erniedrigung von σ durch 0,004 Mol Fettsäure auf 1 Liter n/10 KOH

Säure	σ	Säure	σ
Kapronsäure	71,3	Myristinsäure	35,8
Kaprylsäure	67,7	Palmitinsäure	52,5
Laurinsäure	51	Stearinsäure	65,8

Wie Tabelle 14, Oberflächenspannungserniedrigung von 0,004 Mol der höheren Fettsäuren gegen n/10 KOH, zeigt, hat die Erniedrigung der Oberflächenspannung bei Myristinsäure in der Tat den tiefsten Wert erreicht und geht von da an wieder zurück. Man erhält also eine Kurve, wie in Fig. 12 dargestellt ist. Nur der erste Teil der Kurve zeigt einen analogen Verlauf wie die Kurve in Fig. 11; von C_{14} an läßt sich die *Traube*'sche Regel nicht mehr anwenden. An und für sich geht mit Abnahme der Löslichkeit eine Zunahme der Kapillarität parallel. Bei den Palmitat- und Stearat-Lösungen würde also, wenn keine oder nur eine geringe Menge der festen Phase vorhanden wäre, der σ-Wert ein außerordentlich kleiner sein. Infolge der geringen Löslichkeit in Kalilauge und der in dichten Massen ausgeschiedenen festen Phase ist dies aber nicht der Fall.

0,004 Mol Türkischrotöl erniedrigten die Oberflächenspannung auf 41 dyn. Auf diesen Wert wirkt bestimmend das Lösebestreben, das bei ungesättigten Verbindungen meist groß ist, wodurch die Kapillaraktivität an sich weniger stark erscheint als bei den schwer löslichen gesättigten Verbindungen. Aber in dieser Türkischrotöllösung ist die Abscheidung der festen Phase nur gering. Infolgedessen erreicht das σ einen viel kleineren Wert, als bei Palmitin- und Stearinsäure.

Bei der Elektrolyse der Fettsäuren war deutlich zu beobachten, wie mit steigendem Molekulargewicht der Seifencharakter zunimmt. Die Lösung mit Zusatz von Kapronsäure schäumte noch nicht. Es war das gleiche Bild wie in reiner Kalilauge. Bei Kapryl-

säure zeigt sich an der Oberfläche die erste Schaumbildung. Dieser Schaum war aber noch wenig beständig und hörte mit steigender Temperatur ganz auf. Bei dieser Säure trat auch zuerst ein allerdings noch dünner Fettsäureüberzug an der Anode auf. Infolgedessen zeigten sich von Kaprylsäure an große haftende Sauerstoffblasen neben feinen, besonders von den Kanten aufsteigenden Bläschen. Dieser Kaprylsäureüberzug ließ sich jedoch schon mit Wasser abspülen; auch zeigte sich schon in n/100 Lösung keine haftende Blase mehr, im Gegensatz zu Türkischrotöl. Die gleiche Erscheinung an der Anode war in Laurinsäure vorhanden. Der Laurinsäureüberzug konnte aber schon nicht mehr mit Wasser abgespült werden, sondern erst durch Behandlung mit Kalilauge wurde das Blech wieder benetzbar. Bei Laurinsäure begann auch die Abscheidung feiner schleierartiger Säureflocken an der Anode, denn Laurinsäure ist bereits eine feste Säure. An der Kathode war starke, aber auch noch wenig beständige Schaumbildung. Myristinsäure zeigte eine noch größere Seifenähnlichkeit. Anodisch ebenfalls Abscheidung feiner Säureflocken. Der Säureüberzug an der Anode war jetzt viel fester und verschwand erst bei n/200 Kalilauge. Bis zu dieser Konzentration war das Blech dicht mit großen und haftenden Blasen bedeckt. Der Widerstand an der Anode machte sich hier, und mit wachsendem Molekulargewicht noch stärker, bemerkbar. An der Kathode bildete sich ein bereits sehr starker und zäher Schaum. Das Zusammengehaltenwerden des feinen durch die Lösung treibenden Gasstaubes war hier in konzentriertester Lösung bereits deutlich zu erkennen, während es in der Laurinsäurelösung noch nicht gut zu sehen war. Bei Palmitin- und Stearinsäure endlich bot das Aussehen der Gasentwicklung fast das gleiche Bild wie bei Türkischrotöl. Ein Unterschied von diesem war zunächst die starke Abscheidung fester Säureflocken, die mit den Sauerstoffbläschen in die Höhe getrieben wurden und den Schaum unter der Glocke verunreinigten. Ein weiterer Unterschied bestand in dem viel höheren Widerstande, den die schwer löslichen auf der Anode abgeschiedenen Fettsäureschichten gegen die Blasenbildung leisteten, und der in Türkischrotöl infolge größerer Löslichkeit dieser Säure weit geringer war. Bei Arachinsäure (C_{20}) wurde dieser Widerstand gleich nach Schließen des Stromes ein so großer, daß die Versuche mit Arachinsäure nicht weiter durchgeführt werden konnten. Hob man das Anodenblech heraus, so zeigte es sich mit einer dichten, sichtbaren weißen Arachinsäureschicht bedeckt. Dieser Ueberzug ließ sich auch in heißer konzentrierter Kalilauge nur schwer in Lösung bringen.

Tabelle 15.

Prozentgehalt H_2 im Sauerstoff durch Zusatz von 0,004 Mol Fettsäure pro Liter n/10 KOH

	0,1 n	0,05 n	0,02 n	0.01 n	0,005 n	0,002 n	0,001 n
reine Kalilauge	0,3	0,6	1,2	11	14	15	18
Kapronsäure, C_6	0,8	0,5	1,1	11	14	15,3	18,5
Kaprylsäure, C_8	0	0	0,3	1,3	11	16	18,5
Laurinsäure, C_{12}	0	0	0,2	0,5	1,6	14,4	16,5
Myristinsäure, C_{14}	0	0	0	0,2	1,3	13,5	16
Palmitinsäure, C_{16}	0	0	0	0	1	13	17
Stearinsäure, C_{18}	0	0	0	0	0,7	12	16,5
Türkischrotöl	0	0	0	0,1	1	13	15
Oelsäure	0	0	0	0	0,7	12,5	16,2

Um die Tabelle 15 nicht zu unübersichtlich zu machen, wurden von den gefundenen Wasserstoffprozenten nur die Mittelwerte eingetragen. Es ist dabei zu bedenken, daß auch dann, wenn nur 0 % gefunden wurde, ein geringer Wasserstoffgehalt vorhanden sein kann, der infolge unzureichender Verbrennung nicht erkennbar ist.

Aus den Ergebnissen folgt, daß die Erniedrigung des Wasserstoffgehaltes nur bis zur Myristinsäure einschließlich mit dem gefundenen σ-Werten parallel läuft. Die „echten Seifen", Palmitin- und Stearinsäuresalze, übertreffen in ihrer Wirkung aller vorhergehenden und stehen mit Türkischrotöl in derselben Größenordnung. Was sie aber als Ersatz für Türkischrotöl ungeeignet macht, ist einmal die Notwendigkeit, ein viel höheres Potential anzulegen, ferner die Ausscheidung der Säureflocken an der Anode, die sich mit dem Gasschaum vermischen, und schließlich die Schwerlöslichkeit in Kalilauge und die starke Abscheidung der festen Phase. Es lag deshalb nahe, nach einer Seife zu suchen, die eine viel größere Löslichkeit als Palmitin- und Stearinseife besitzt, und bei der die anodische Abscheidung fester Säureflocken fortfällt. Ein solcher Stoff ist die Oelsäure. Von dieser wurden ebenfalls 0,004 Mol = 1,128 gr in 1 Liter n/10 Kalilauge gelöst. Die Säure löste sich schon durch Schütteln mit Kalilauge. Die Lösung wurde erhitzt, bis sie völlig klar war, und dann abgekühlt. Die abgekühlte Lösung zeigte die gleiche schwache Trübung und geringe Bildung einer festen Phase wie

Türkischrotöl. Durch Verdünnung wurden alle bislang benutzten Konzentrationen hergestellt, und mit dem Stalagmometer die

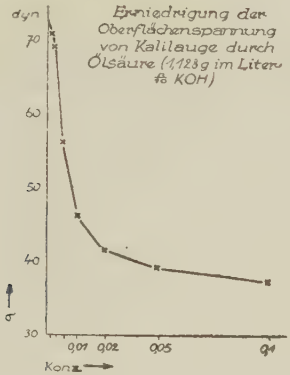


Fig. 13.

Oberflächenspannung in der gleichen Weise wie bei Türkischrotöl gemessen. Die Werte sind in Fig. 13 aufgetragen. Vergleicht man diese Kurve mit der in Fig. 8, so zeigt sich, daß die Oberflächenspannung der in n/10 Kalilauge von 1,128 gr Oelsäure pro Liter stärker erniedrigt wird als von 2 gr Türkischrotöl, und daß auch der Abfall der Oelsäurekurve steiler ist als der der Türkischrotölkurve. Auch Oelsäure ist eine ungesättigte Verbindung, und ihr Molekulargewicht ist kleiner als das der Ricinolsulfonsäure. Daß die erstere dennoch weit stärker die Oberflächenspannung erniedrigt, rührt wohl daher, daß es sich beim ölsaurem Salz um eine „echte Seife" handelt, während Türkischrotöl ein ganz anders gebauter Stoff ist, den man mit den eigentlichen Fettsäuren nicht in allen Punkten vergleichen kann.

Der Vorgang bei der Elektrolyse war in Oelsäure vollkommen der gleiche wie in Türkischrotöl. An beiden Elektroden zeigte die Gasentwicklung dasselbe Bild. Auch das Zusammengehaltenwerden des Gasnebels war zu sehen. Die unterste Reihe der Tabelle 15 zeigt die gefundenen Werte für den Wasserstoffgehalt. Beim Vergleich mit den beim Türkischrotöl erhaltenen (Tab. 15, zweitletzte Reihe) findet man, daß das Ergebnis für die Reinheit des Sauerstoffs bei der Oelsäure sogar noch ein wenig günstiger ist als bei den anderen höheren Seifen. Um das Verhalten der Oelsäure noch weiter mit Türkischrotöl zu vergleichen, wurde in Glascuvetten mit horizontal liegender Anode n/1000 Kalilauge die 0.0113 gr Oelsäure im Liter enthielt, bei einer Stromdichte von 0,7 Milliampère elektrolysiert. Auch hier

war, wie beim Türkischrotöl beschrieben, das Anodenblech mit stark kapillar und elektrostatisch haftenden Blasen dicht besetzt. Die Entfernung der Fettsäureschicht erfolgte auf die gleiche Weise wie früher.

Auch der Wasserstoff wurde in einer Versuchsreihe mit Oelsäure aufgefangen, wobei als Anode wieder ein Platinring diente. Der Sauerstoffgehalt war derselbe wie in Türkischrotöl: In allen Konzentrationen bis n/500 Lösung 0 %, in n/1000 Lösung 9 %; denn hier bewirkt die hohe Grenzflächenspannung infolge der schlecht benetzenden Oelsäureschicht gleichfalls die Bildung stark kapillarhaftender großer Blasen neben wenigen kleinen durch die Lösung treibenden Bläschen. Auch der Widerstand, der sich infolge der Oelsäureschicht an der Anode bemerkbar machte, war bei beiden Säuren ungefähr derselbe, während er für Palmitinsäure usw. viel größer war. Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß ein Zusatz von Oelsäure zum Elektrolyten einen ganz gleichen Erfolg hat wie Türkischrotölzusatz. Der Vorteil, den das neutralisierte Türkischrotöl bietet, ist nur der, daß es sich hierbei um eine flüssige, leicht in Kalilauge und Wasser lösliche Seife handelt, wodurch seine Anwendung bequemer und einfacher ist als der Gebrauch der festen oder schmierenartigen Oleate. Denselben Vorteil haben natürlich auch alle anderen flüssigen und leichtlöslichen Seifen.

11. Betrachtungen über das Verhalten der Oberflächenhäute.

Die Frage, worauf das eigenartige Zusammengehaltenwerden der feinen Bläschen in Seifen-, Gelatine- und Kaseinlösungen beruht, wodurch eben eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes an der Anode eintritt, ist nicht ohne weiteres zu beantworten. Elektrostatische Ursachen können es nicht sein. Denn weder tritt ein elektrostatisches Haften der Blasen an der Kathode ein, noch deutet das Verhalten der frei durch den Elektrolyten treibenden feinen Bläschen auf eine stärkere Aufladung hin. Denn dann müßten sie noch stärker von einander abgestoßen werden als die ungeladenen Blasen in konzentrierter reiner Kalilauge. Sie werden dagegen sowohl unmittelbar nach dem Ablösen von der Elektrode wie auch bei der Bewegung durch die Flüssigkeit an einander gehalten, wie die Bilder 2 und 3, Tafel 1 und 2, deutlich zeigen. Daß hierbei die Erniedrigung der Oberflächenspannung infolge positiver Adsorption wesentlich mitwirken kann, ist auch nicht anzunehmen, denn die „echten" Palmitin- und Stearinseifen zeigten in Alkalilösung eine weniger große Erniedrigung des σ, als die auf der Grenze zu den echten Seifen stehenden Laurin- und Myristinsäure, und trotzdem war bei den ersteren der Wasserstoffgehalt geringer. Es ist auch unwahr-

scheinlich, daß der Druck, den die adsorbierte Oberflächenschicht von allen Seiten auf die Gasblase ausübt, und der umso größer ist, je kleiner der Radius der Blase, den Auftrieb derselben beeinflussen kann. Die Frage entstand nun, ob vielleicht die innere Reibung von Bedeutung sein könnte. Dies war von vornherein möglich. Denn die innere Reibung der Palmitatlösung übertraf die Zähigkeit der Türkischrotöllösung um das 7fache. Die Ergebnisse konnten also in der sehr zähen Flüssigkeit, wenigstens in konzentriertesten Lösungen, besser sein als in der weniger zähen Flüssigkeit. Dagegen waren die absoluten Werte für die Ausflußgeschwindigkeiten der reinen Kalilauge und der Türkischrotöllösung fast dieselben. Aber hier war noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß infolge der starken Adsorption an der Oberfläche der Gasblase und durch die Reibung dieser sehr konzentrierten Schicht gegen die übrige Lösung sich doch ein Einfluß der inneren Reibung bemerkbar machen konnte.

Um dieses zu untersuchen, wurde ein 5 cm breites und 80 cm hohes Glasrohr genau vertikal befestigt. Das Rohr war unten durch einen Kork verschlossen, durch den eine Kapillare hineinragte, die, wie Fig. 14 zeigt, mehrmals gebogen wurde und in einen dünnen Schlauch endete, der mit einem Quecksilbergefäß verbunden war. Die Quecksilberoberfläche war so angeordnet, daß größere Quecksilberdrucke erzielt werden konnten, während für feinere Erhebungen der Quecksilbersäule eine Mikrometerschraube diente. Die Kapillare war mit Luft gefüllt. In das Glasrohr wurde einmal n|10 Kalilauge und einmal dieselbe mit Türkischrotöl gebracht, und nun durch langsames Heben der Quecksilberoberfläche eine Luftblase an der Oeffnung des Kapillarrohrs gebildet. Vom Augenblick des Abreißens an wurde mit einer Stoppuhr die Geschwindigkeit des Aufstiegs gemessen, d. h. die Zeit, die die Blase gebrauchte, um an der Oberfläche der Lösung anzukommen. Es zeigte sich zunächst, dass die Blase in der Seifenlösung infolge der geringen Oberflächenspannung schon abriß, wenn sie etwa $^2/_3$ des Durchmessers der Blase in Kalilauge erreicht hatte. Zugleich wurde auf einer Skala die Steighöhe des Quecksilberfadens abgelesen, die erforderlich war, um eine Blase bis zum Moment des Abreißens herauszupressen. Die gefundenen Werte zeigt Tabelle 17. Die unterste Zahlenreihe sind Mittelwerte. h bedeutet Steighöhe in mm, t Zeitdauer des Aufstiegs in Sekunden.

Tabelle 17.

KOH		Türkischrotöl	
h_2	t_2	h_1	t_1
28	2,2	15,5	3,1
27,5	2,0	14,5	3,1
27,5	2,2	14,5	3,1
	2,1	15	3,2
27,7	2,12	15,1	3,12

Fig 14.

Nach der *Stokes*'schen Formel umgerechnet verhält sich nun $\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{v_2 \cdot h_1^{2/3}}{v_1 \cdot h_2^{2/3}}$ Mit η_1 ist die innere Reibung der Türkischrotöllösung bezeichnet, mit η_2 die der reinen Kalilauge. Für die Geschwindigkeiten v_1 und v_2 wurden die umgekehrten Aufstiegszeiten eingesetzt und man erhält dann

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{312 \cdot 131{,}66}{212 \cdot 197{,}22} = \frac{0{,}98}{1} = \text{rd. } 1,$$

d. h. die relative innere Reibung, die in Seifenlösung an der Wand der Gasblase auftritt, ist also nicht größer als die der Kalilauge. Die nach der entgegengesetzten Seite, als erwartet, auftretende Abweichung ist wohl nur ein Versuchsfehler. Die Zähigkeit der Lösung kann also bei der Türkischrotöllösung nicht in Betracht kommen.

Da auch die Größe der Blasen, wie oben erwähnt wurde, nicht von Einfluß auf das schnelle Treiben der Gasblasen ist, so bleibt nur übrig, den Grund hierfür in dem Verhalten und in der Beschaffenheit des an der Grenze Gas|Flüssigkeit abgeschiedenen Häutchens zu suchen. Betrachtet man die Stoffe, welche hier angewandt wurden und vergleichbare Werte lieferten, so handelt es sich bei allen um hydrophile Sole, die die Fähigkeit besitzen, Gele zu bilden. Die Gelbildung aus dem Sol kann durch Anwesenheit gelöster Fremdstoffe beeinflußt werden; aber auch das reine Sol hat das Bestreben, sich in ein Gel umzuwandeln. Nach den Beobachtungen von *Zsigmondy* [1]) bestehen die von ihm untersuchten Gele aus einer amorph-festen disperse Phase, deren Teilchen durch amikronische Flüssigkeitshäutchen getrennt sind. Voraussetzung für eine solche Gelbildung ist natürlich eine genügend große Konzentration der Micellen. „Sie binden dann beim Koagulieren große Mengen von Wassermolekülen oder

[1]) Z. f. anorg. Ch. 71, 355 (1911); Physik. Ztschr. 14. 1998 (1913).

umhüllen ſie auch nur und machen es dadurch möglich, daß ſchließlich nur ultramikroskopiſche Schichten des Disperſionsmittels die koagulierten, aber immer noch ultramikroſkopiſch kleinen Micellen von einander trennen, d. h. daß ſich ein Gel bildet.[1]) Die gleiche Ueberlegung gilt auch für die Umhüllungen der Gasbläschen in Löſungen kapillaraktiver Sole. Infolge der ſtarken Adſorption können die an der Oberfläche dicht gedrängt ſtehenden Micellen die gleiche Gelumwandlung erleiden. Es bildet ſich alſo um das Gasbläschen ein zähes elaſtiſches Häutchen von Gelſtruktur aus. Dieſe Gele verhalten ſich nämlich in ihren elaſtiſchen Eigenſchaften weitgehend wie feſte Körper; andererſeits tritt aber auch die Eigenſchaft der Flüſſigkeitshäutchen zutage, ſo daß ſie auch wieder als annähernd feſte Flüſſigkeiten anzuſprechen ſind. Bei der Koagulation der Seifengele tritt noch die Bildung von Koagelen hinzu, d. h. das Gel durchzieht ſich mit zahlloſen Fäden, die aus faſerförmigen neutralen Seifeteilchen beſtehen.

Solch ein kleines von einer Micellenhaut umgebenes Bläschen verhält ſich aber nach den bisherigen Erfahrungen wie eine Micelle, d. h. es hat Alkaliionen abdiſſoziiert und trägt ſelbſt negative Ladungen. Es iſt jedoch fraglich, ob auch in konzentrierter Kalilauge das elektrokinetiſche Potential das gleiche iſt. Irgendwelche Angaben ſind darüber nicht vorhanden, und wegen der großen Leitfähigkeit iſt dies auch nicht leicht zu prüfen. Es wurde aber trotzdem verſucht, etwas näheres darüber zu erfahren. Ein Verſuch nach der Anordnung von *Mozer*[2]) führte zu keinem Ergebnis. Es wurden n|10 Kalilauge und die gleiche Löſung mit Türkiſchrotölzuſatz mit einander verglichen. Um einen Sprudel von feinen Gasbläschen zu bekommen, wurde das Gas bei einer Stromdichte von 0,8 amp|cm^2 elektrolytiſch entwickelt. Die Elektroden ſtanden dicht nebeneinander, weil es auf die Art des Gaſes nicht ankam, denn Waſſerſtoff und Sauerſtoff zeigen die gleiche Aufladung. Ueber der Oberfläche der Flüſſigkeit war ein mit dem Elektroskop verbundenes Meſſingblech angebracht, gegen das die platzenden Gasbläschen auftrafen. Es war nun die Geſchwindigkeit des Abfalls der Aluminiumfolien zu beobachten. Aus dem mehr oder weniger ſchnellen Abfall in reiner Kalilauge oder Türkiſchrotöllöſung war auf eine Veränderung der Aufladung der Gasbläschen zu ſchließen. Dieſer Verſuch führte deswegen zu keinem Reſultat, weil durch die Verſchiedenheit der Oberflächenſpannung ein gleich ſtarkes Emporſprudeln nicht zu erzielen war. Vor allen Dingen hemmte die zähe Schaumbildung an der Oberfläche der Seifenlöſung das Platzen der Bläschen viel mehr als in der anderen Löſung, ſo daß ein Vergleich nicht möglich war.

[1]) Freundlich, Kapillarchemie. S. 964.
[2]) Coehn und Mozer l. c. S. 6.

Michelſen [1]) hatte gefunden, daß eine Kathode aus Palladium viel mehr Waſſerſtoff in Schwefelſäure adſorbiert, als in Kalilauge. Dies kommt daher, daß ſich in Schwefelſäure an der Kathode elektroſtatiſch gehaltene Blaſen bilden, ſodaß infolge des Haftens der Blaſen der Waſſerſtoff leichter in das Palladium hineindiffundieren kann als in Kalilauge, wo keine elektroſtatiſche Anziehung ſtattfindet. Es lag nun nahe, die gleiche Ueberlegung auch beim Türkiſchrotöl anzuwenden und zu verſuchen, ob aus dem Unterſchied der adſorbierten Waſſerſtoffmenge in reiner Kalilauge und der in Türkiſchrotöllöſung ein Anhaltspunkt für die Aufladung der Bläschen gefunden werden konnte. Zu dieſem Zwecke wurden zwei Elektrolyſiergefäße in denſelben Stromkreis geſchaltet, von denen die eine mit n|10 KOH, die andere mit n|10 KOH und Türkiſchrotöl gefüllt waren. Als Anoden dienten Platinbleche, als Kathoden unter Eudiometerrohre tauchende Palladiumbleche, die vorher anodiſch polariſiert wurden. Es wurde mit einer Stromdichte von 32 Milliampère auf 1 qcm elektrolysiert. Das Reſultat war, daß in Kalilauge etwas mehr adsorbiert wurde, als in der Seifenlöſung, ſo daß man auf den Gedanken kommen könnte, daß hier wohl eine ſchwache, abſtoßende negative Aufladung der Bläschen durch Türkiſchrotöl vorhanden ſei. Es iſt aber zu bedenken, daß in Seifenlöſungen die Benetzbarkeit der Kathode (im Gegenſatz zur Anode) ſehr groß iſt, ſo daß alſo die Erniedrigung der Oberflächenspannung dem Haften der Blaſen entgegengeſetzt wirkt. Ferner bewirkt die geringe Grenzflächenſpannung eine ſchnellere Verdichtung der an der Grenzſchicht befindlichen Gasmenge zu Bläschen, und endlich läuft mit Kleinerwerden der Grenzflächenſpannung auch eine Abnahme des Randwinkels der aufſitzenden Blaſen parallel, ſo daß die Berührungsfläche des Palladiumbleches durch die Gasmoleküle verkleinert wird. Daraus folgt, daß die geringere Adſorption von Waſſerſtoff in Türkiſchrotöllöſung, wie die Tabelle 18 zeigt, ſich ſehr wohl aus dem Vorhergehenden erklären läßt, ohne noch mit einer abſtoßenden negativen Ladung rechnen zu müſſen.

Tabelle 18.

Adſorption von H_2 durch Palladium.

in	KOH	Türkiſchrotöl
1.	0.25	0.29
2.	0.167	0.245
3.	0.28	0.34
4.	0.34	0.41

[1]) Dif. Göttingen 1923.

Die Zahlen in Tabelle 18 geben die in beiden Löfungen bei vier Verfuchen aufgefangenen Gasmengen in ccm an. Man kann alfo dies Verfuchsergebnis nicht als Kriterium für etwa vorhandene elektroftatifche Kräfte anfehen. Um folche feftzuftellen, wurde eine Beobachtung der Wanderungsrichtung eines Bläschens in Seifenlöfungen und anderen Solen bei Anwefenheit von Kalilauge nach der Anordnung von *Mc Taggart*[1]) zu einem guten Refultat führen, falls es gelingen würde, die Schwierigkeit des großen Leitvermögens zu umgehen.

Diefe Verfuche haben alfo nicht die Frage beantworten können, ob die Bläschen, die in Kalilauge ungeladen find, durch Zufatz von Seifenmicellen eine Aufladung erhalten. Nach dem äußeren Bilde, das die Gasentwicklung fowohl in Seifenlöfungen, wie in Löfungen von Gelatine und Kafein bietet, befonders wenn man das Zufammengehen der Bläschen zu Gasbündeln unmittelbar nach dem Ablöfen von der Kathode betrachtet (F. 3, Taf. 2.), muß man annehmen, daß hier Kräfte vorhanden find, die die Blafen einander nahe halten, während eine abftoßende negative Ladung nur in fo geringem Maße vorhanden fein kann, daß fie von den entgegengefetzten Kräften überwunden wird. Es bleibt alfo nur noch übrig, eine anziehende Kraft anzunehmen, die von den äußerft feinen und feften Häutchen an der Oberfläche der Gasblafen ausgeht. Diefe Oberflächenhäutchen beftehen, wie oben fchon erwähnt, aus einer fehr feinen elaftifchen Gelfchicht, die fich durch ftarke Anhäufung von Micellen an der Oberfläche der Gasblafen gebildet hat. Eine folche kleine Gasblafe verhält fich aber wie eine einzelne große Micelle. Welches nun die Kraft ift die diefe einander nahe hält, ift nach den bisherigen Erfahrungen nicht leicht zu erklären. Wahrfcheinlich handelt es fich um eine koagulationsartige Wirkung, wie fie fich auch bei der Bildung der Gele äußert, d. h. es befteht die Möglichkeit, daß diefe micellenartigen Bläschen, wenn fie einander nahe gekommen find, durch eine besondere anziehende Kraft feftgehalten werden. Die von *Smoluchowski*[2]) nach den Anfchauungen *Zsigmondys* entwickelte Theorie bezieht fich allerdings auf Anziehungsfphären von außerordentlich kleinem Radius. Aber es ift trotzdem die Wahrfcheinlichkeit vorhanden, daß es fich hierbei um eine ähnliche Anziehungskraft handelt. Dass eine folche Anziehung auch durch gleichnamige elektrische Aufladung nicht behindert werden kann, zeigt die von *Rücker*[3]) und anderen vielfach untersuchte Tatsache, dass die zu beiden Seiten einer Seifenlamelle ausgebildeten Oberflächenhäute, die unzweifelhaft

[1]) l. c. S. 15.
[2]) Z. f. phyf. Ch. 92. 129 (1917).
[3]) Journ. Chem. Soc. 52, 222 (1888).

negativ gegen die Flüssigkeit aufgeladen sind, die zwischen ihnen liegende Flüssigkeitsschicht infolge einer in gewisser Entfernung auftretenden Anziehungskraft hinauspressen können, bis die Lamelle an dieser Stelle nur noch aus den zähen mit Seifenfäden durchzogenen Oberflächenhäuten besteht. Wenn man eine derartige besondere Anziehungskraft auch für die Oberflächenhäute dieser Bläschen annimmt, so heißt das mit anderen Worten, daß die mit einer Gelhaut umgebenen Bläschen das Bestreben haben, schon in der Lösung zu Schaum zusammen zu gehen. Dass dies auch der Fall ist, sieht man besonders deutlich, wenn man eine Mikroelektrolyse auf dem Objektträger unter dem Mikroskop betrachtet, wobei als Elektroden gut entfettete feine Platindrähtchen dienen. Man sieht dann, wie in reiner Kalilauge neben haftenden Bläschen viele sehr feine Blasen durch den Flüssigkeitstropfen treiben, während in Türkischrotöl keine einzelne Blasen, sondern nur ein dichtes traubenartiges Zusammenballen der feinen Gasbläschen zu erkennen ist.

Mit dem Zusammengehaltenwerden der Bläschen in den genannten Lösungen läuft überein, dass alle diese Stoffe feste und sehr beständige Schäume bilden. Zur Bildung eines haltbaren Schaumes ist nötig, dass einerseits niedriger Dampfdruck und sehr kleine Oberflächenspannung, und andererseits kolloidale Lösungen vorhanden sind. Das ist bei den untersuchten wirksamen Stoffen auch der Fall. Die dünnen Flüssigkeitslamellen, von denen die disperse Gasphase getrennt wird, können deshalb so zähe und beständig sein, weil die Oberflächenhäutchen gleichsam ein festes Gerüst für die Haltbarkeit der Lamellen bilden. Dass in Lösung von Gummi arabicum trotz der Schaumbildung nicht das gleiche Verhalten der Gelhäutchen sich zeigte, mag wohl daran liegen, dass die Gummihäutchen sehr viel löslicher sind als die der anderen Gele. Ausserdem kann Gummi arabicum je nach seiner Herkunft ein sehr verschiedenes Verhalten in Löslichkeit und Gelbildung zeigen. Auch der Unterschied der Wirkung von Gelatine- und Kaseinlösung dürfte auf eine Verschiedenheit der Löslichkeit zurückzuführen sein. Denn während Kasein, ein schwer löslicher Stoff, in seiner Oberflächenspannungserniedrigung und seiner Wirkung auf die Reinheit des Sauerstoffs den Seifenlösungeu sehr nahe steht, zeigt Gelatine, die viel löslicher ist, dies nicht so deutlich.

12. Untersuchungen über die Wirkung eines Zusatzes von Eisenhydroxyd zum Türkischrotöl.

Durch Hinzufügen von Eisenhydroxyd zur Türkischrotöllösung soll nach der auf Seite 13 erwähnten Patentschrift die Abnahme des Wasserstoffes im Anodenbereich noch verstärkt

werden. Das von der Fa. Schuckert & Co. übersandte braune Pulver, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, enthielt geringe Verunreinigungen. Streute man etwas von dem Oxyd auf einfach destilliertes Wasser, durch welches bei 220 Volt ein Strom von 8 Milliampère ging, so stieg dieser Strom allmählich bis über 30 Milliamp. an. Es wurde deshalb zunächst eine qualitative Bestimmung gemacht. Beim Erhitzen im Glühröhrchen wurde Wasser ausgetrieben, und es blieb dunkelrotes Eisenoxyd zurück. Ein wässeriger Auszug des braunen Eisenhydroxyds enthielt Spuren von $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cl^{\cdot}$, und $SO_4^{\cdot\cdot}$ Ionen. Zunächst wurde angenommen, daß die Wirkung des Eisenhydroxydpulvers mit den Vorgängen beim Schwimmverfahren zusammenhing. Deshalb wurden Proben gemacht, wie sich das Pulver in dieser Hinsicht verhielt. In Wasser zeigte es sich wie die meisten Metalloxyde als unbenetzbare und hydrophobe Substanz und wurde rasch abgesetzt. Beim Schütteln mit Benzol ging es an die Grenzfläche. Durch Zusatz von Kalilauge wurde das Pulver hydrophil; es blieb beim Schütteln mit Benzol in der wässerigen Lösung vollkommen suspendiert. Fügte man jetzt Türkischrotöl hinzu, schüttelte auf, so bildete das ganze eine feine Emulsion. Dies war auch nicht anders zu erwarten, denn es ist bekannt, daß die Anwesenheit einer geringen Menge Seife die Flotation verhindern kann. Durch das Aufschütteln mit Benzol ließ sich also nichts näheres feststellen.

Es wurde zunächst reine Kalilauge mit in der Lösung suspendiertem Eisenhydroxydzusatz (0,5 gr auf 250 ccm jeder Lösung), elektrolysiert. Der Wasserstoffgehalt war der gleiche wie in reiner Kalilauge. Während der Elektrolyse mit Türkischrotöl und ebenfalls 0,5 gr Fe_2O_3 zu jeder Lösung war die Schaumbildung geringer als in der reinen Türkischrotlösung. Kathodisch schieden sich an der Oberfläche der Lösung nach Verschwinden des Schaumes feste weißliche Häutchen ab, die aus Seifenteilchen mit Eisenhydroxyd bestanden. An der Anode dagegen war der Schaum von überführtem Oxyd dunkelbraun gefärbt. Die Anodenglocke zeigte sich schließlich mit großen, stark oxydhaltigen Lamellen durchzogen. Außer Türkischrotöl wurden noch Oelsäure und Myristinsäure angewandt. Doch waren überall die Ergebnisse in konzentrierteren Lösungen die gleichen wie in denselben Lösungen ohne Eisenoxydzusatz. In den verdünnteren Lösungen wurde der Wasserstoffgehalt dagegen erhöht, und war bei n/1000 schließlich der gleiche wie in reiner Kalilauge. Dies kann einmal daher kommen, daß infolge der Unreinheit des Eisenoxyds die Leitfähigkeit der sehr verdünnten Lösungen erhöht wurde, und andererseits rührte es daher, daß diese Eisenoxydteilchen Seifenmicellen adsorbierten. Ein solches Adsorptionsgemisch waren allem Anschein nach die festen weiß-

lichen Häutchen im Bereich der Kathode. Mit der hier gebrauchten Anordnung war es jedenfalls nicht möglich, eine Verbesserung der Sauerstoffreinheit durch den Oxydzusatz festzustellen. Man kann vielleicht annehmen, daß die Eisenoxydteilchen die Seifenmicellen zum Teil adsorbieren und aus der Oberfläche verdrängen, wie auch beim Schwimmverfahren die schlecht benetzbaren Erz- und Oxydteilchen an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten gewissermaßen eine feste Haut erzeugen. Dadurch aber, daß die an der Oberfläche angesammelten Pulverteilchen die Stelle der Seifenhäutchen einnehmen, entsteht ein unbeständiger und weniger haltbarer Schaum, als ohne den Zusatz des Eisenhydroxydpulvers.

13. Wirkung von Türkischrotöl auf die elektrolytische Oxydation von Glycerin.

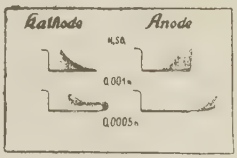
Wird Glycerin einer Seifenlösung zugesetzt, so erhöht sich die Haltbarkeit des Seifenschaumes, da das Glycerin erstens die Zähigkeit der Oberflächenschicht erhöht, und zweitens die Seifenhäutchen weich und biegsam macht. Es lag nun die Frage nahe, ob infolge dieser Festigung der Oberflächenhäute das Verhalten der Gasbläschen in der Lösung beeinflußt werden könnte. Andererseits zeigen aber die Kurven der Fig. 10, daß Glycerin durch die Einwirkung des elektrischen Stromes zu einem erheblichen Teile oxydiert wurde unter Bildung verbrennbarer Gase, und zwar war die Oxydation in der weniger reinen Alkalilösung weit stärker als in der allerreinsten. Es sollte nun festgestellt werden, wie sich die Reinheit des Sauerstoffs änderte, wenn Glycerin und Türkischrotöl zusammen in die Kalilauge gebracht wurden. Dazu wurde zu einer aus alkoholgereinigtem Aetzkali hergestellten n/10 Lösung 1 gr Glycerin und 2 gr Türkischrotöl gefügt, die Lösung durch Verdünnung auf geringere Konzentrationen gebracht, und die Reinheit des Sauerstoffs bestimmt. Das Ergebnis war, daß der gleiche Wasserstoffgehalt ermittelt wurde, wie er in Türkischrotöllösung ohne Glycerin gefunden worden war. Das besagte zweierlei: Erstens hat der Zusatz von Glycerin keinen Einfluß auf die anziehenden Kräfte zwischen den Gasbläschen ausgeübt, trotzdem dadurch die Haltbarkeit des Schaumes verstärkt wird, und zweitens hat keine Oxydation des Glycerins mehr stattgefunden. Den Grund für dieses Ausbleiben der Oxydation durch Türkischrotölzusatz dürfte wohl in der Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der Anode liegen. Eine Veränderung der Elektrodenoberfläche ist aber von wesentlichem Einfluß auf den Oxydationsvorgang. Denn nach den von *Müller*[1]) und von *Hauffe*[1]) gefundenen

[1]) vgl. c. S. 52.

Ergebniſſen fand die Oxydation des Glycerins zu brennbaren Gaſen nur an glatten Platinanoden ſtatt. Es leuchtet nun ohne weiteres ein, daß durch einen unbenetzbaren Fettſäureüberzug auf der Elektrode die glatte Platinoberfläche gar nicht mehr mit der Flüſſigkeit in Berührung kommt. Eine Grundbedingung für das Zuſtandekommen der Oxydation des Glycerins iſt alſo damit beſeitigt, und deshalb iſt ein gleiches Ergebnis auch gar nicht mehr zu erwarten.

14. Versuche mit Schwefelsäure.

Auch in Schwefelſäurelöſung wurden eine Reihe von Beſtimmungen durchgeführt, und zwar wurden zunächſt Konzentrationen von 0,1 bis 0,0005 n H_2SO_4 bei kleinen Stromdichten mit einander verglichen. Begonnen wurde mit $0{,}2.10^{-3}$ amp/cm². An der Kathode zeigten ſich in n/10 Schwefelſäure bei allen Stromdichten große elektroſtatiſch haftende Blaſen. Mit wachſender Stromdichte entſtanden daneben immer mehr in Perlenketten aufſteigende Gasbläschen. An der Anode zeigte ſich bei derſelben Konzentration ungefähr das gleiche Bild wie in Kalilauge an der Anode. In der n/100 Löſung war an beiden Elektroden das Ausſehen der Gasentwicklung nicht viel verändert. Wurde aber eine höhere Stromdichte, z. B. 0,02 amp/cm² angelegt, ſo wurden die haftenden Blaſen an der Kathode völlig von zahlreichen feinen Bläschen verdrängt. Hier macht ſich alſo wieder die auf Seite 19 erklärte Tatſache geltend, daß mit abnehmender Konzentration die Zahl der Keimſtellen wächst und infolgedeſſen die Blaſen kleiner werden. Dieſe Bläschen ſind indeſſen immer noch größer als der ſehr feine Gasſtaub in Kalilauge. In 0,0005 n Schwefelſäure fand bei 0,02 amp/cm² an beiden Elektroden Abſtoßung ſtatt. An der Kathode ergibt ſich die Abſtoßung bereits aus der ſtark negativen Ladung der Bläschen in der während der Elektrolyſe ſich fortgeſetzt verdünnenden Löſung. Verſtärkt wird dieſe Abſtoßung noch durch die der zweiten Strahlſpannung *Neumanns* entſprechende Einwirkung des äußeren Feldes auf die Anordnung der einzelnen Schichten der Flüſſigkeit in der Grenzfläche (s. S. 29 und 31). Dieſe zweite Wirkung führt auch an der Anode zu einer Abſtoßung der Bläschen. Denn wie *Neumann* gezeigt hat, läßt ſich die zweite Strahlſpannung an beiden Elektroden und ſowohl in Kalilauge wie in Schwefelſäure erzeugen. Bei dieſen Verſuchen machte ſich folgende noch unerklärliche Erſcheinung bemerkbar. Es zeigte ſich nämlich, daß an der Kathode die Bläschen nach rückwärts getrieben wurden, ſelbſt dann, wenn ſie abgeſtoßen wurden, wie



Figur 15

in Figur 15 dargeſtellt iſt, während es an der Anode umgekehrt war.

Auf Grund dieſer Vorunterſuchungen läßt ſich bereits ſagen, wie die Reinheit des Sauerſtoffs beſchaffen ſein wird, wenn Schwefelſäure als Elektrolyt benutzt wird. Denn hier haben wir in konzentrierten Löſungen an der Kathode große elektroſtatiſch haftende Blaſen. Die kleinen treibenden Bläschen werden nur in geringer Zahl vorhanden ſein, und dementſprechend wird auch kein oder nur ein ganz geringer Prozentgehalt Waſſerſtoff zu erwarten ſein. In ſehr verdünnten Löſungen haben wir dagegen wieder zahlreiche kleine Bläschen, und durch die während der Elektrolyſe noch zunehmende Verdünnung an der Kathode negative Ladung und endlich ſogar Abſtoßung. Hier wird alſo die Sauerſtoffverunreinigung wieder viel größer werden.

Bild 4 Taf. 2 ſtellt eine Photographie dar, die mit Schwefelſäure als Elektrolyt gemacht wurde, und zwar in derſelben Anordnung und bei gleicher Stromdichte wie oben. Ein Vergleich mit Bild 2 in reiner Kalilauge, zeigt ganz deutlich den ſtarken Unterſchied. In Kalilauge ſind der Glockenraum und auch die Nebenräume faſt ganz mit kleinen treibenden Bläschen angefüllt. Dagegen ſieht man in Schwefelſäure das Blech mit elektroſtatiſch haftenden großen Blaſen bedeckt, und nur wenige kleinere — in der Figur nicht ſichtbar — durchtreiben die Löſung. In der Tab. 19 ſind die in Schwefelſäure bei 0,024 amp/cm² gefundenen Prozente Waſſerſtoff eingetragen. Als Kathode diente wieder ein Platinring. Die gefundene Kurve (Figur 16, Kuve 2 ſteigt allmählich an, verläuft alſo analog der in Kalilauge (Kurve 1), jedoch

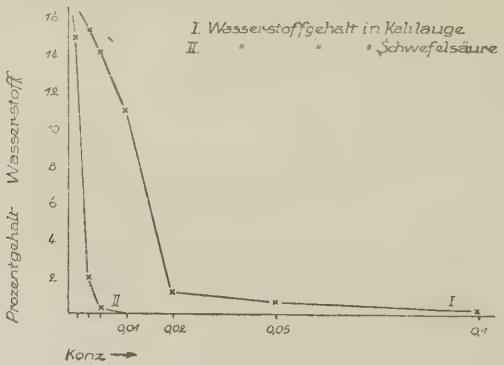


Fig. 16.

bedeutend nach der kleineren Konzentration hin verſchoben. In dieſem Falle hat man es alſo ohne Zweifel mit einer Wirkung der anziehenden elektroſtatiſchen Kräfte zu tun.

Tabelle 19.

Prozentgehalt Wafferftoff in Schwefelfäure.

Konz. %	0,1 n	0,05 n	0,01 n	0,003 n	0,002 n	0,001 n	0,0005 n
	0	0	0	0,19 0,18	1,9 2	14,6 15	17

Türkifchrotöl zur Schwefelfäure zu fügen, war nicht möglich, weil Fettfäuren durch H'-Jonen aus ihren Salzen ausgefällt werden. Ebenfo verhält fich Kafein. Dagegen ift Gelatine ein amphoterer Stoff, deffen Micellen in faurer Löfung pofitiv aufgeladen find. Durch Gelatinezufatz war noch eine Verbeffernng des in Schwefelfäure an fich fchon geringen Waffernoffgehaltes zu erwarten. Dazu wurden in einer n/10 Schwefelfäure 2 gr Gelatine gelöft, und zunächft bei einer Stromdichte von $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ amp/cm² an horizontal liegenden Blechen das Ausfehen der Waffernoffblafen mit dem in reiner Schwefelfäure verglichen. Gelatine wanderte in Schwefelfäure zur Kathode und überzog das Blech mit einem gallertigen Ueberzug. Wir haben hier das Gegenftück zu Türkifchrotöl oder Oelfäure in n/1000 an der Anode. Nur ift ein Unterfchied vorhanden. Denn während die Fettfäureferhicht verurfachte, daß nur wenige große haftende Blafen an den Stellen entftanden, wo die Fettfchicht Löcher hat, bewirkte die gallertige Gelatineabfcheidung, wie für Kalilauge an der Anode auf Seite 48 befchrieben, daß die Blafen klein blieben. Infolgedeffen entwickelten fich die Blafen in Schwefelfäure an der Kathode bei Gelatinezufatz weit zahlreicher und dichter, aber auch kleiner als die großen Blafen in reiner Schwefelfäure. Diefer fchleimartige Gelatineüberzug ließ fich auch durch Abfpülen mit Waffer nicht entfernen. Brachte man die Kathode nach dem Abfpülen in reine Schwefelfäure, und elektolyfierte, fo bildeten fich ebenfalls wieder die zahlreichen, kleinen, feft haftenden Blafen wie in Gelatinelöfung. Erft durch Polieren mit einem ledernen Läppchen ließ fich der Ueberzug entfernen.

Bei höherer Stromdichte bildeten diefe Blafen dichte haftende Schaumballen, wie in Kalilauge und Gelatine an der Anode, nur waren in Schwefelfäure die Blafen größer. Tabelle 20 gibt den gefundenen Waffernoffgehalt in Schwefelfäure bei Zufatz von Gelatine wieder.

Beim Vergleich diefer Werte mit Tabelle 19 findet man, daß der fchon an fich geringe Waffernoffgehalt in Schwefelfäure durch Gelatinezufatz noch mehr erniedrigt wird. Denn wir haben wohl kleinere, aber ftärker haftende Bläschen, und diefe

Blaſen gehen ſchon an der Elektrode zu Schaum zuſammen und ſteigen zu mehreren zuſammengeballt auf. Auch in der ſchwefelſauren Gelatinelöſung trat nach einer beſtimmten Elektrolyſendauer das ſchon in Kalilauge beobachtete plötzliche Zuſammenſacken des Schaumes über der Flüſſigkeitsoberfläche an beiden Elektroden auf.

Auch Glycerin wurde der Schwefelſäure zugefügt, um die auf Seite 52 gebrachten Angaben zu beſtätigen, daß außer einer glatten Pt-Elektrode eine genügende Alkalikonzentration erforderlich iſt, um eine Oxydation des Glycerins zu brennbaren Gaſen zu bekommen. Es wurden zu dieſem Zwecke 2 gr Glycerin auf ein Liter n/10 Schwefelſäure gelöſt, und in der bekannten Weiſe die Reinheit des Sauerſtoffs beſtimmt. Die gefundenen Werte für den Prozentgehalt waren, wie Tabelle 21 zeigt, die gleichen wie in reiner Schwefelſäure.

Es findet hier alſo die in Kalilauge beobachtete Oxydation des Glycerins nicht ſtatt; wenigſtens bilden ſich nicht die in Kalilauge gefundenen Oxydationsprodukte.

Tabelle 20.

Prozentgehalt H_2 in Schwefelſäure und Gelatine.

Konz	0,1 n	0,05 n	0,01 n	0,005 n	0,002 n	0,001 n	0,0005 n
Prozent	0	0	0	0	1,1 0,9	12 12,4	18,2

Tabelle 21.

Prozentgehalt H_2 in Schwefelſäure mit Glycerinzuſatz.

Konz.	0.1 n	0,01 n	0,005 n	0,002 n	0,001 n
%	0	0	0,18	1,98	14,7

15. Sonſtige Beobachtungen.

Im Verlaufe der Arbeit wurde eine Beobachtung gemacht, für die bislang noch keine Erklärung zu finden war. Wurde an Stelle von analyſenreiner Kalilauge Natronlauge elektrolyſiert, ſo zeigte ſich eine kleine Abweichung von dem vorher gefundenen

Waſſerſtoffgehalt. Es wurden nämlich in konzentrierteren NaOH-Löſungen ein etwas geringerer Prozentgehalt gefunden. Da die Vermutung aufkam, daß der Grund hierfür vielleicht in der verſchiedenen Wanderungsgeſchwindigkeit der beiden Alkaliionen zu ſuchen ſei, ſo wurde auch noch mit einem dritten Stoff der lyotropen Alkalireihe, Lithiumhydroxyd, die gleiche Beſtimmung gemacht, und ſchließlich wurde dasselbe mit $^1/_2$ n Barytlauge durchgeführt.

Es fand ſich nun, daß eine gleichmäßige geringe Abnahme des Waſſerſtoffgehaltes in konzentrierten Löſungen in der Reihenfolge der Wanderungsgeſchwindigkeit der Ionen, nämlich K > $^1/_2$ Ba > Na > Li, eintrat. Die Verſchiedenheit der 4 Laugen zeigt ſich in der Tabelle 22. Es ſind darin nur mittlere, zum Teil abgerundete Werte eingetragen. Für die Löſungen wurden nur allerreinſte Aetzalkalien von *Merck* verwandt.

Tabelle 22.

Prozentgehalt H_2 in verſchiedenen Alkalilöſungen.

	0,1 n	0,05 n	0,02 n	0,01 n	0,005 n	0,002 n	0,001 n
1 n KOH	0,3	0,6	1,3	11	14	15	18
1 n NaOH	0,06	0,3	0,9	2,2	13,5	15	17,5
1 n LiOH	0,0	0,06	0,2	1,5	13,5	14,5	18
$^1/_2$ n Ba $(OH)_2$	0,2	0,4	0,9	10,5	14	14	17

Dazu iſt zu bemerken, daß die Werte für Bariumhydroxyd, trotzdem dieſer Stoff nicht in die lyotrope Reihe gehört, ſich wohl zwiſchen Kalium und Natrium einreihen laſſen. Aber infolge der Unlöslichkeit des gebildeten Bariumkarbonats machte ſich eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit geltend, und außerdem wurde die Löſung durch feinverteiltes $BaCO_3$ getrübt, ſodaß alſo die für Ba gefundenen Werte nicht ganz eindeutig ſind. Nur in konzentrierten Löſungen zeigte ſich deutlich der, wenn auch nur geringe, Unterſchied zwiſchen Kalium, Natrium und Lithium. In den verdünnteren war der Unterſchied nicht mehr vorhanden. Die Möglichkeit, daß nach der *Lenard*'ſchen Theorie die am ſchnellſten wandernden, d. h. am wenigſten hydratiſierten, Ionen leichter in die Oberflächenſchicht gelangen können und ſo die Ladung der Gasblaſen verändern,

kann hier nicht zutreffen. Denn dann müßten in Kalilauge die Waſſerſtoffbläschen eine höhere Ladung nach der poſitiven Seite hin haben und mehr durch elektroſtatiſche Kräfte gehalten werden, als die in Lithiumhydroxyd. Auch war keine Verſchiedenheit der Blaſengröße und der Lebhaftigkeit des feinen Gasstaubes zu erkennen, weder bei 0,02 amp/cm² noch bei ſehr geringer Stromdichte von $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ amp/cm². Daß es ſich hierbei um die verſchiedene Oberflächenſpannung der 3 Hydroxyde handeln könnte, iſt ebenfalls nicht anzunehmen, denn in den hier angewandten verdünnten Löſungen kann von einer Erhöhung der Oberflächenſpannung kaum die Rede ſein. Die Tropfenzahl aller drei Löſungen war die gleiche wie die des reinen Waſſers.

Bei Zuſatz von Türkiſchrotöl zur Natronlauge wurden dieſelben Waſſerſtoffwerte gefunden wie in Kalilauge mit Türkiſchrotöl. Dagegen zeigten ſich deutliche Unterſchiede zwiſchen den drei Alkalien beim Zuſatz von Glycerin. Es wurden Natronlauge und Lithiumhydroxydlöſung elektrolyſiert, wobei in je 250 ccm einer jeden Konzentration 0,3 gr Glycerin gelöſt wurden. Den Verlauf der gefundenen Verſuchsreihen verglichen mit den Werten für Kalilauge zeigen die drei Kurven in Figur 17. Man erſieht daraus, daß die Oxydation des Glycerins in Kalilauge ſtärker wie in Lihiumhydroxyd verläuft. Auch hierfür läßt ſich ohne weiteres keine Erklärung finden. Vielleicht kann die Tatſache, daß bei der elektrolytiſchen Bildung von H_2O_2 in alkaliſcher Löſung die katalytiſche Beſchleunigung der Waſſerſtoffſuperoxydzerſetzung durch Natronlauge ſtärker iſt als durch Kalilauge [1]), und weiter die Tatſache der Ozonatbildung in Kalilauge, die in Natronlauge fehlt, als damit zuſammenhängend angeſehen werden.

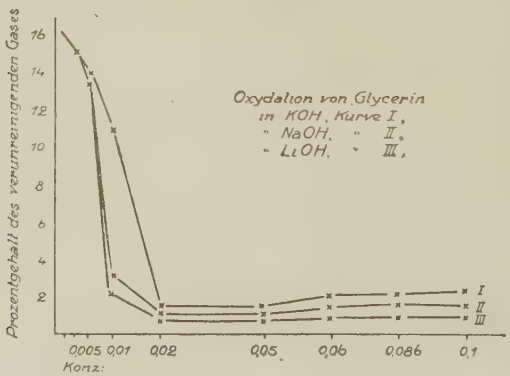


Fig. 17.

[1]) Riesenfeld und Reinhold B. 42, 2977 (1909),

In einer Löfung von alkaligereinigtem Aetznatron war kein Unterfchied von der gebrauchten analyfenreinen Aetznatronlöfung feftzuftellen. Eine Nickelanode zeigte in beiden Löfungen nur eine fchwache Abcheidung von Nickelhydroxyd, und auch die Oxydation des Glycerins war in beiden Aetznatronforten gleich ftark. Ein oxydierender Fremdftoff, wie er im alkoholgereinigten Aetzkali vorhanden war, fehlte alfo hier.

3. Schluß.

Bei Vergleich der beiden Kurven in Figur 16, sowie bei Betrachtung des völlig verfchiedenen Ausfehens der Gasentwicklung, wie es fich in Bild 2 und 4, Taf. 1 und 2 zu erkennen gibt, leuchtet es ohne weiteres ein, daß auch in der Technik die Reinheit des Sauerftoffs bedeutend verbessert werden könnte, wenn man Schwefelsäure als Elektrolyt benutzt. Die Schwierigkeit liegt jedoch in der Beschaffung eines geeigneten Elektrodenmaterials. Es find zwar den Akkumulatoren ähnliche Blei - Schwefelsäure-Wasserzerfetzer in Gebrauch gewesen und auch jetzt noch in Gebrauch, die aber den Nachteil haben, daß die positiven Elektroden infolge Bildung von Bleisuperoxyd allmählich kleiner werden. Ein weiterer Nachteil dieser Elektrolysierzellen mit Bleielektroden ist ein größerer Kraftverbrauch für die Gasmenge-Einheit als in den mit Kalilauge arbeitenden Zellen. Denn es muss die entstehende Gegenspannung infolge Aufladung des Sekundär-Elementes überwunden werden. Deswegen werden die aus Eisen gebauten und mit alkalischer Lösung arbeitenden Apparate immer noch die einfachsten und billigsten sein. Eine andere Möglichkeit, in solchen Apparaten für Alkalilauge die Sauerstoffreinheit noch zu verbessern, würde man vielleicht dadurch erzielen können, dass die Zellen recht hoch gebaut werden, und dadurch die Glocken schmal und tief in den Elektrolyten eintauchen. In diesem Falle liesse sich allerdings nicht vermeiden, dass die Elektroden nur wenig unter den Glocken herausragen dürfen. Deswegen müssten die letzteren mit einem alkalibeständigen isolierenden Material überzogen werden, damit nicht die Glockenwände als Mitleiter wirken. Man könnte auch noch weiter gehen, und die Glocke selbst zur Elektrode machen. In diesem Falle müsste nur die Aussenseite der Glockenwand mit einer isolierenden Schicht überzogen sein. Der Strom kann dann nur im Innern der Glocke in den Elektrolyten übertreten, und demnach kann auch nur im Innern der Glocken die Entwicklung der Gase vor sich gehen. Ein genügend tief angebrachter Eisenkörper würde den Zweck haben, die arbeitende Oberfläche zu vergrössern, wenn die Glocken mit Gas gefüllt sind. Wenn es dagegen gelingen würde, ein geeignetes säure-

festes und billiges Elektrodenmaterial zu finden, um mit Schwefelsäure arbeiten zu können, so würde man als Vorteil eine beinahe chemische Reinheit der Gase zu erwarten haben, abgesehen von dem Fehlen der den Betrieb schädigenden Unsauberkeit, bei Verwendung konzentrierter Alkalilaugen.

4. Zusammenfassung.

1. Die in der Technik bekannte Tatsache, dass bei der elektrolytischen Wasserzersetzung der Wasserstoff nahezu frei von Sauerstoff erscheint, der Sauerstoff aber mehrere Prozente Wasserstoff enthält, wird näher untersucht. Es wird festgestellt, dass bei gleicher Stromdichte der Sauerstoff aus Alkalilösungen erheblich mehr Wasserstoff enthält als aus äquivalenten Säurelösungen. Mit zunehmender Verdünnung sowohl von Säure wie von Alkali steigt bei gleicher Stromdichte der Wasserstoffgehalt sehr stark (bis 15 %) an. Diese Ergebnisse finden ihre Deutung in der elektrostatischen Ladung der Gasblasen gegen die Lösung. Sie entsprechen den Erwartungen, die sich aus den — dieser Arbeit vorangegangenen — Untersuchungen über den Sprudeleffekt und die Ladung von Gasblasen entnehmen lassen.

2. Der bei der Elektrolyse von Alkalilösungen von höherer Konzentration noch auftretende Wasserstoffgehalt im Sauerstoff, der bei den technischen Apparaten ca. 4 % beträgt, wird bis zur Unmerklichkeit herabgesetzt durch Zusatz oberflächenaktiver Stoffe.

3. Es wird nachgewiesen, daß diese Wirkung nicht auf einer Beeinflussung der elektrostatischen Ladung der Gasblasen beruht, sondern mit der Erniedrigung der Oberflächenspannung zusammenhängt. Die Wirkung oberflächenaktiver Stoffe auf die Größe der Gasblasen und auf ihre Bewegung durch die Lösung wird untersucht.

5. Der Wasserstoffgehalt des Sauerstoffs wird geprüft bei Zusatz von

a) Türkischrotöl,
b) organischen Farbstoffen,
c) Gummi arabicum, Dextrin, Traubenzucker,
d) Amylalkohol und Glycerin,
e) Fettsäuren.

6. Für die Stoffe der homologen Fettsäurereihe wird der Zusammenhang der untersuchten Wirkung mit der von der *Traube*schen Regel geforderten Aenderung der Oberflächenspannung bei wachsender Zahl der C-Atome festgestellt.

7. Bei mehreren der geprüften Zusätze erfolgte in Alkalilösung von höherer Konzentration anodische Oxydation, wobei —

wie das bereits bekannt ist — an einer blanken Platinanode Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entstehen. Es wird festgestellt, daß durch den bei Zusatz sehr geringer Mengen von Türkischrotöl auf der Anode sich bildenden Ueberzug diese Oxydation verhindert wird.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt auf Anregung von Herrn Professor Dr. *Coehn*. Ich bin ihm für sein ständiges Interesse, sowie vielfache Unterstützungen zu stetem Danke verpflichtet.

Göttingen, März 1925.

Photochemische Abteilung des Instituts für Physikalische Chemie.

Lebenslauf.

Ich bin am 30. September 1895 zu Göttingen geboren; zunächst besuchte ich die Volksschule, sodann drei Jahre das Gymnasium zu Göttingen und darauf das Gymnasium zu Duderstadt, welches ich im August 1914 mit dem Reifezeugnis verließ, um in den Heeresdienst einzutreten. Während des Feldzuges nahm ich an den Kämpfen an der Ost- und Westfront teil und wurde zweimal verwundet. Ostern 1918 ließ ich mich bei der Medizinischen Fakultät zu Göttingen einschreiben. Nach meiner Entlassung aus dem Heeresdienst studierte ich in Göttingen zunächst zwei Semester Medizin. Zu Beginn des Sommersemesters 1919 trat ich zur Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät über und studierte Chemie, Physik und Physikalische Chemie. Am 5. 8. 21 bestand ich mein anorganisches, am 23. 11. 22 mein organisches Verbandsexamen.

Ich besuchte die Vorlesungen folgender Professoren und Dozenten:

Borsche, Coehn, Franck, Kötz, Pohl, Rausch v. Traubenberg, Remy, Tammann, Vogel, Wienhaus, Windaus, Zsigmondy.

Allen meinen Lehrern bin ich zu besonderem Danke verpflichtet.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung. Die Deutungsmöglichkeiten für die gegenseitige Verunreinigung von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff und Sauerstoff 5

II. Praktischer Teil 16

1. Einfluß der Aufrauhung der Elektrodenoberfläche auf die Größe der Gasblasen in Schwefelsäure u. Kalilauge 16
2. Einwirkung von Türkischrotöl auf die Größe der Wasserstoffblasen 18
   a) bei kleiner Stromdichte 18
   b) bei höherer Stromdichte 22
3. Elektrophoretische Wanderung von Türkischrotöl 25
4. Einwirkung von Türkischrotöl auf die Größe der Blasen an der Anode. 26
5. Beobachtungen in reiner Kalilauge 28
   a) an der Anode 28
   b) an der Kathode 31
6. Reinheit der Alkalilauge 32
7. Blasengröße bei sehr hoher Stromdichte 32
   a) in reiner Kalilauge und bei Zusatz von Türkischrotöl 32
   b) oberflächenaktive Farbstoffe 35
8. Änderung des Gehaltes an Wasserstoff im Sauerstoff durch Zusatz von Türkischrotöl u. durch Veränderung der Stromdichte. Einfluß auf die Oberflächenspannung 35
9. Veränderung der Reinheit des Sauerstoffs durch Zusatz anderer oberflächenaktiver Stoffe 44
   a) Farbstoffe 44
   b) Gummi arabicum, Dextrin und Traubenzucker 46
   c) Kasein und Gelatine 47
   d) Amylalkohol und Glycerin 50
10. Einwirkung der Stoffe der homologen Fettsäurereihe auf die Reinheit des Sauerstoffs 54
11. Betrachtungen üb. das Verhalten der Oberflächenhäute 62
12. Untersuchungen über die Wirkung eines Zusatzes von Eisenhydroxyd zur Türkischrotöllösung . . . 68
13. Wirkung von Türkischrotöl auf die elektrolytische Oxydation von Glycerin 70
14. Versuche mit Schwefelsäure 71
15. Sonstige Beobachtungen 74

III. Schluß 77

IV. Zusammenfassung 78

Tafel 1.

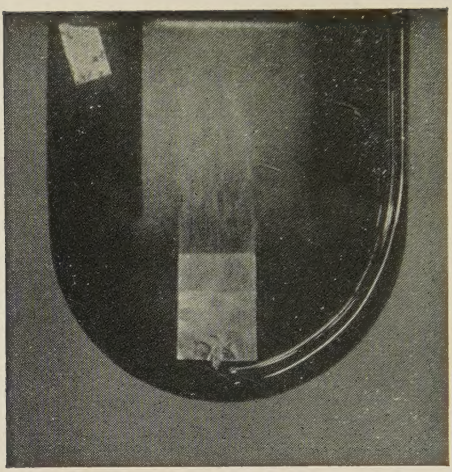


Bild 1,

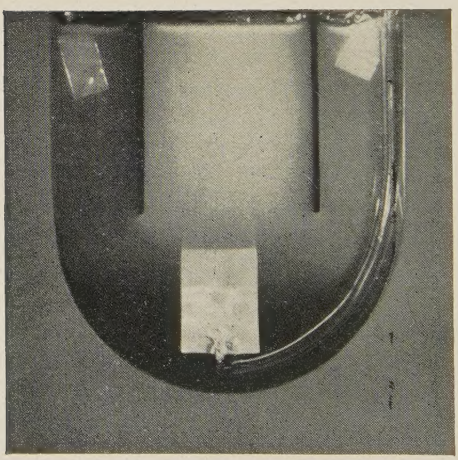


Bild 2.

Tafel 2.

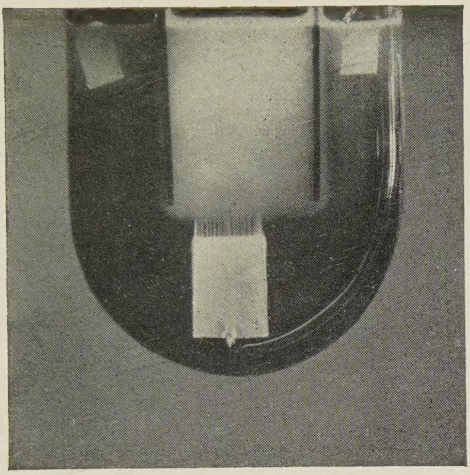


Bild 3.

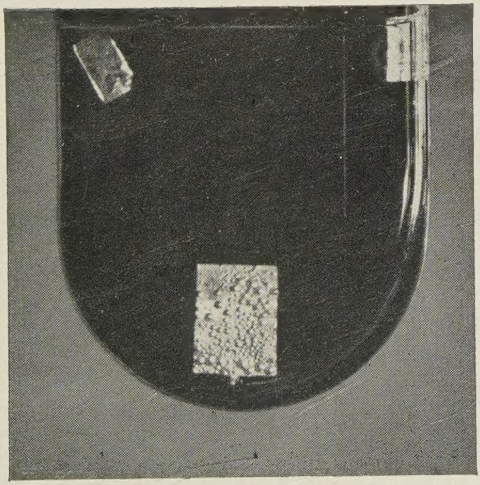


Bild 4.